

DEC 18 1934

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

92. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 47 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 12. NOVEMBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen** werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel**, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.

92. Band

Inhalt

3. und 4. Heft

	Seite
C. Hawley Cartwright , Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934)	153
R. Renner , Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1934)	172
W. Arkadiew , Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934)	194
Witold Jacyna , Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. II. Der Joule-Effekt bei Helium. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934)	204
Rudolf Schulze , Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt. Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1934)	212
S. Plña de Rubies , Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1934)	228
Hans Blume , Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven. (Eingegangen am 14. Oktober 1934)	232
H. Seemann , Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauen Glühdrahtes. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934)	253
E. Hess , Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1934)	274
G. Zimmermann , Berichtigung zu der Arbeit: Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion	282

Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern.

Von C. Hawley Cartwright¹⁾ in Brüssel.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934.)

Es wird ein Kriterium zum Vergleich radiometrischer Instrumente vorgeschlagen, das die Störungen, die alle Instrumente im gleichen Maße beeinflussen, in Betracht zieht. Beschränkt man die Störungen auf die unvermeidliche Brownsche Bewegung, so kann die absolute Empfindlichkeit radiometrischer Instrumente berechnet werden. Die Bedingungen der maximalen Empfindlichkeit werden, soweit es möglich ist, aus allgemeinen Formeln abgeleitet; es werden jedoch nur solche Faktoren verwendet, die durch experimentelle Methoden ermittelt und geprüft werden können. Ein neues Verfahren ermöglicht es, sämtliche zur Konstruktion gehörigen Faktoren der Thermosäulen und Mikroradiometer experimentell zu bestimmen. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist, daß Vakuum-Thermosäulen empfindlicher gebaut werden können als Radiometer, sowie Mikroradiometer in Luft, und daß von ihnen praktisch dieselbe Empfindlichkeit zu erwarten ist, wie von Vakuum-Mikroradiometern und Vakuum-Bolometern. Die besten Vakuum-Thermosäulen mit Wismutlegierungen sind nur zweimal so empfindlich, als wenn Eisen und Konstantan in der günstigsten Weise verwendet werden. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wird gezeigt, daß ideale thermoelektrische Metalle, bei Zimmertemperatur, die Empfindlichkeit nur auf das Fünffache erhöhen würden.

Problemstellung und Einleitung. Bei der Verwendung von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern zu Strahlungsmessungen entsteht immer die Frage, welcher Instrumenttyp der prinzipiell geeignetste ist. Die Frage kann entschieden werden, wenn man von jedem Typ weiß, welches die kleinste Strahlungsenergiestromstärke ist, die mit einer vorgegebenen Genauigkeit in einer vorgegebenen Zeit gemessen werden kann.

Um diese Frage zu beantworten, genügt es nicht, die Instrumente experimentell bei gleichen Bedingungen zu vergleichen, es muß auch geprüft werden, ob den einzelnen Instrumenten die maximale Empfindlichkeit ihres Typs eigen ist. Die Bedingungen zur Erreichung der Maximalempfindlichkeit einer Thermosäule oder eines Mikroradiometers können jetzt genau formuliert und nach einer neuen Methode²⁾ der experimentellen Kontrolle unterzogen werden. Die Optimalbedingungen für Radiometer können nicht durch einfache Gleichungen ausgedrückt werden, doch genügen experimentelle Angaben über ihre Empfindlichkeit, um sie mit anderen Instrumenten zu vergleichen.

¹⁾ Research Fellow, C. R. B. Educational Foundation. — ²⁾ C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. **18**, 656, 1933.

Die übliche Definition der Empfindlichkeit zum Vergleich solcher Strahlungsmeßinstrumente lautet etwa

$$S'_{t_0} = \frac{\Theta}{E}, \quad (1)$$

wobei Θ die Winkelablenkung des beweglichen Systems, E die zu messende Energiestromstärke und der Index t_0 die Schwingungsdauer des beweglichen Systems ist. Diese Definition befriedigt nicht, weil sie nichts enthält, was angibt, in welchem Maße sich Störungen bemerkbar machen, wenn man zu immer kleineren Ausschlägen übergeht. Aus diesem Grunde liegt es nahe, als Empfindlichkeitsdefinition die folgende¹⁾ zu wählen:

$$S''_{t_0} = \frac{\Theta}{E \Theta_{Kl}}. \quad (2)$$

Die Größe Θ_{Kl} soll den kleinsten Ausschlagswinkel bezeichnen, den man noch zur Messung verwenden darf, wenn der mittlere relative Fehler der Einzelmessung den vorgegebenen Betrag g nicht überschreiten soll, oder formelmäßig ausgedrückt: $\sqrt{\overline{\Theta^2}}/\Theta_{Kl} = g$. Θ/Θ_{Kl} ist dann also eine reine Zahl, die angibt, um wievielfach der Ausschlagwinkel größer ist als der kleinste in Betracht kommende. Θ_{Kl} ist durch die obige Definition in jedem Spezialfall eindeutig bestimmt, es hängt im allgemeinen von der Auswirkung der Bodenerschütterungen, von elektrischen Störungen und ähnlichen äußeren Einwirkungen auf das Instrument ab und ist daher als Grundlage für Betrachtungen allgemeiner Art ungeeignet. Einen ausgezeichneten und zwar kleinsten Wert bekommt aber Θ_{Kl} , wenn alle diese äußeren Störungen beseitigt sind — das läßt sich in der Tat erreichen — und nur noch die als Brownsche Molekularbewegung bezeichnete Unruhe des Systems übrigbleibt²⁾. Dann gilt bekanntlich für die kinetische und potentielle Energie des um eine vertikale Achse beweglichen Meßsystems

$$\overline{E_{kin}} = \overline{E_{pot}} = \frac{1}{2} K \overline{\Theta^2} = \frac{1}{2} k T = 2,0 \cdot 10^{-21} \text{ Wattsec für } 19^\circ \text{ C.} \quad (3)$$

K ist die Torsionskonstante. Wenn also nur die Brownsche Molekularbewegung als Unruhequelle vorhanden ist, dann folgt sofort nach der obigen Definition von Θ_{Kl}

$$\Theta_{Kl} = \frac{1}{g} \sqrt{\overline{\Theta^2}} = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{k T}{K}}. \quad (4)$$

¹⁾ W. J. H. Moll u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **34**, 112, 1925. —

²⁾ G. Ising, Phil. Mag. **11**, 827, 1926. — ³⁾ Vgl. M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932. Zwischen dem hier eingeführten g und der Größe a bei Czerny besteht die Beziehung $1/g^2 = a$.

Führt man in die Definitionsformel der Empfindlichkeit (2) den obigen Ausdruck für Θ_{K1} ein, so ergibt sich

$$S''_{t_0} = \frac{\left(\frac{2}{K} E_{\text{pot}}\right)^{1/2}}{E \cdot \frac{1}{g} \left(\frac{k T}{K}\right)^{1/2}} = g \left(\frac{1}{2} k T\right)^{-1/2} \cdot E_{\text{pot}}^{1/2} \cdot E^{-1} = g \left(\frac{1}{2} k T\right)^{-1/2} S_{t_0}. \quad (5)$$

Da die Größe $g \left(\frac{1}{2} k T\right)^{-1/2}$ nichts mit der Konstruktion des einzelnen Instruments zu tun hat, genügt es im wesentlichen, das Verhalten der Größe $S_{t_0} = E_{\text{pot}}^{1/2} \cdot E^{-1}$ für die einzelnen Instrumente zu untersuchen, was im folgenden geschehen soll.

Auf die Frage nach der kleinsten meßbaren Energiestromstärke E_{min} (bei einem mittleren relativen Fehler g der Einzelmessung) folgt dann aus den Gleichungen (2) und (5) als Antwort

$$E_{\text{min}} = \frac{1}{S''_{t_0}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{2} k T}}{g S_{t_0}} = \frac{4,47 \cdot 10^{-11}}{g S_{t_0}} \text{ Watt für } 19^\circ \text{ C.} \quad (6)$$

Die Empfindlichkeit von Instrumenten verschiedener Schwingungsdauer kann folgendermaßen verglichen werden:

$$S_{t_0} = S_1 F(t_0), \quad (7)$$

wo S_1 die Empfindlichkeit ist, die das Instrument mit einer Schwingungsdauer von 1 sec hätte. Die Funktion $F(t_0)$ ist nach der gewöhnlichen Formel für kritisch aperiodisch gedämpfte Galvanometer¹⁾:

$$F(t_0) = t_0^{1/2} \quad \text{und daher ist} \quad S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2}. \quad (8)$$

Für Radiometer ist die Beziehung von Θ zur Dämpfung viel komplizierter als für Galvanometer. Trotzdem ist es nicht notwendig, den Wert von $F(t_0)$ für Radiometer zu kennen, da der Wert S_{t_0} eines Radiometers mit anderen Instrumenten gleicher Schwingungsdauer verglichen werden kann.

Für Radiometer wird der Wert S_{t_0} durch Gleichung (5) bestimmt, wo man an Stelle von E , Θ und K experimentell gefundene Werte einsetzt. Für die anderen Instrumente ist es günstig, den Nutzeffekt des Absorptions-

¹⁾ In der Literatur wird häufig $F(t_0) = t_0^2$ verwendet, hier wird der Einfluß von Störungen und die Bedingung der aperiodischen Dämpfung außer acht gelassen. — Eine interessante Folge der Gleichung (8) ist, daß bei einer n -fachen Vergrößerung der Schwingungsdauer t_0 die Empfindlichkeit nur um das $n^{1/2}$ -fache ansteigt; dieselbe Empfindlichkeit erhält man auch, wenn man t_0 nicht ändert, sondern den Mittelwert der während der Zeit nt_0 vorgenommenen n Ablesungen bildet.

prozesses, den das Galvanometers und die „Eigenempfindlichkeit“ der einzelnen Thermolemente oder der Bolometerstreifen getrennt zu behandeln. Aus den Gleichungen (5) und (8) folgt:

$$S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2} = \frac{\eta_a E_{\text{pot}}^{1/2}}{E_a} = \eta_a \left(\frac{E_{\text{pot}}}{i^2 R t_0} \cdot \frac{i^2 R t_0}{E_a^2 t_0} \cdot t_0 \right)^{1/2} = \eta_a \cdot \eta_g^{1/2} \cdot Q \cdot t_0^{1/2}. \quad (9)$$

Hierbei ist $\eta_a = E_a/E$ der Nutzeffekt, mit dem die zu messende Strahlungsenergie vom Empfänger absorbiert wird, $\eta_g = E_{\text{pot}}/i^2 R t_0$ der Nutzeffekt des Galvanometers, und $Q = i R^{1/2}/E_a$ drückt das aus, was wir die „Eigenempfindlichkeit“ einer Thermosäule, eines Mikroradiometers oder Bolometers nennen wollen; R ist der gesamte Widerstand im Galvanometerkreis und i der entstehende Strom im Galvanometerkreis der Thermosäule oder des Bolometers. Q (sowie S_1) hat die Dimension einer Kraft $^{-1/2}$, wie man aus Gleichung (6) ersieht. Der Grund dafür wird verständlich, wenn man sich überlegt, daß die Ausschläge Θ bei allen diesen Instrumenten proportional zu E sind und daher auch zu der Quadratwurzel der hervorgerufenen potentiellen Energie. Daraus folgt, daß der Nutzeffekt linear mit der absorbierten Energie ansteigt. S_{t_0} und Q haben praktisch die Eigenschaften eines Nutzeffektes, sie sind aber von E unabhängig.

Der Nutzeffekt für ein aperiodisches Galvanometer ist nach Czerny¹⁾:

$$\eta_g = 15,5\%, \quad (10)$$

und es muß betont werden, daß der Nutzeffekt unabhängig ist von der Schwingungsdauer, von der Konstruktionsart des Galvanometers und davon, in welcher Weise der Widerstand in der elektrischen Leitung verteilt ist. Man kann daher die Empfindlichkeit einer Thermosäule, eines Mikroradiometers oder Bolometers durch den Ausdruck

$$S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2} = 0,394 \eta_a Q t_0^{1/2} \quad (11)$$

angeben, wo, wie früher, $Q = i R^{1/2}/E_a$. Wir wollen die beweglichen Systeme nur im aperiodischen Grenzfall betrachten, weil der Nutzeffekt dann am größten ist und die Ablesungen am schnellsten auszuführen sind.

Die Zeit t_0 ist praktisch gleich der gesamten Schwingungsdauer des beweglichen Systems ohne Dämpfung. Die Empfindlichkeit ist berechnet unter der Annahme, daß der Empfänger der Strahlungsenergie das Temperaturgleichgewicht erreicht in einer Zeit, die im Verhältnis zu t_0 klein ist. Wenn t_0 einige Sekunden beträgt, dann ist dieser Zustand im allgemeinen

¹⁾ M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932.

erreichbar; wenn es aber nicht erreicht ist, und man nimmt eine Zeit t' , um einen Ausschlag zu messen, so ist der Zeitunterschied $t' - t_0$ einfach verloren. Man könnte also eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei $(t'/t_0)^{1/2}$ erwarten, wenn die Zeit am günstigsten benutzt wäre.

Nun werden die Bedingungen, die zu einem maximalen S_{t_0} für die besprochenen Instrumente führen, behandelt und die absolute Empfindlichkeit E_{\min} [nach Gleichung (6)] bei optimalen Bedingungen bestimmt.

Nicht-kompensierte Vakuum-Thermosäulen. Fig. 1a stellt eine nicht-kompensierte Thermosäule mit n warmen Lötstellen dar; A ist die gesamte Oberfläche der Empfänger. Der Empfänger ist an die warmen Lötstellen elektrisch isoliert angekittet. Es wurde experimentell bestimmt, daß der Empfindlichkeitsverlust bei angekitteten — also nicht angeschweißten — Empfängern nur ungefähr 5% ausmacht. Die Thermosäule in Fig. 1b hat dagegen n Empfänger, die an n warme Lötstellen angeschweißt sind. Hier tritt an Stelle der Empfindlichkeitsverluste der Kittstellen in Fig. 1a ein Verlust an Empfänger-oberfläche zwischen den n Empfängern auf; daher kann die Empfindlichkeit dieser beiden Typen praktisch als gleich betrachtet werden. Wird die Thermosäule (Fig. 1a) im Hochvakuum gehalten und wird durch den Empfänger pro Sekunde die Strahlungsenergie E_a absorbiert, so gilt für den

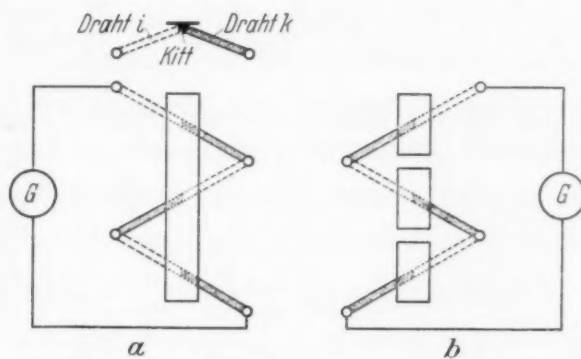


Fig. 1. Nicht-kompensierte Thermosäule mit n heißen Lötstellen.

Gleichgewichtszustand annähernd folgende Gleichung (die Energie E_a wird durch Ausstrahlung des Empfängers, durch Leitung der beiden Arten thermoelektrischer Drähte und durch die Peltier-Wärme verloren):

$$E_a = \{4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k\} \Delta T + n P i T, \quad (12)$$

wo σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, e_1 und e_2 das Ausstrahlungsvermögen der Vorder- bzw. Rückfläche des Empfängers, λ_i und λ_k die spezifische Wärmeleitfähigkeit des einzelnen thermoelektrischen Drahtes und x dessen Formfaktor ist (für einen homogenen Draht ist x die Querschnittsfläche dividiert durch die Länge); daher gibt λx die Wärmeleitfähigkeit an; i und k gehören zu den zwei Arten thermoelektrischer Drähte; ΔT gibt die Temperaturzunahme des Empfängers

an, i ist der Strom und P die mittlere thermoelektrische Kraft der einzelnen Drähte i und k gegen ein Standardmetall, wie z. B. Pb. Es gilt dann:

$$nP = \sum_1^n P_i + \sum_1^n P_k. \quad (13)$$

Der gesamte elektrische Stromwiderstand R ist die Summe des Galvanometerwiderstandes R_g , des äußeren Widerstandes R_e und des Widerstandes der Thermosäule R_t :

$$R = R_g + R_e + R_t \text{ und } R_t = \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k}, \quad (14)$$

wo ϱ der spezifische elektrische Widerstand eines thermoelektrischen Drahtes ist. Das durch die Temperaturzunahme ΔT entstehende Potential ist

$$V = i \cdot R = nP \Delta T, \quad (15)$$

und aus Gleichung (12) folgt

$$\Delta T = E_a \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k + \frac{n^2 P^2 T}{R} \right\}^{-1}. \quad (16)$$

Daher ist die Eigenempfindlichkeit [Formel (9)]:

$$Q = \frac{i R^{1/2}}{E_a} \\ = \frac{nP \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k + n^2 P^2 T \left(R_g + R_e + \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k} \right)^{-1} \right\}^{-1}}{\left(R_g + R_e + \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k} \right)^{1/2}}. \quad (17)$$

In Gleichung (17) wurden die einzelnen thermoelektrischen Drähte als unabhängige Variable betrachtet, da für Metalle von großer thermoelektrischer Kraft (wie Wismut, Wismutlegierungen und Tellur) das Wiedemann-Franzsche Gesetz merklich versagt; oft haben verschiedene Teilstücke eines einfachen Drahtes verschiedene Werte für P , λ und ϱ . Die beste Widerstandsverteilung in der Thermosäule unter den $2n$ -Drähten erhält man, wenn folgende Gleichung erfüllt ist [was auch für Gleichung (17) verwendet wurde]:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_{i=1}} = \dots = \frac{\partial Q}{\partial x_{i=n}} = \frac{\partial Q}{\partial x_{k=1}} = \dots = \frac{\partial Q}{\partial x_{k=n}} = 0. \quad (18)$$

Ihre Lösung gibt:

$$\left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{i=1} = \dots = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{i=n} = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{k=1} = \dots = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{k=n} = \text{Konst.}, \quad (19)$$

d. h. daß der Quotient von Wärmeleitfähigkeit und elektrischem Widerstand für die einzelnen thermoelektrischen Drähte denselben Wert haben muß. Will man die Wiedemann-Franz'sche Zahl $L = \lambda \varrho T^{-1}$ verwenden, so kann Gleichung (19) in folgender Weise geschrieben werden:

$$\frac{L_{i=1}}{R_{i=1}^2} = \dots = \frac{L_{i=n}}{R_{i=n}^2} = \frac{L_{k=1}}{R_{k=1}^2} = \dots = \frac{L_{k=n}}{R_{k=n}^2} = \frac{\text{Konst.}}{T}, \quad (20)$$

wo $R_{i=1}$ der elektrische Widerstand des Drahtes 1 vom Typus i ist usw.

Sind die zwei thermoelektrischen Metalle i und k homogen und ist ihre Wiedemann-Franz'sche Zahl L_i bzw. L_k , so transformiert sich Gleichung (17) in

$$Q = nP(R_g + R_e + R_t)^{-1/2} \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{n^2 T}{R_t} (L_i^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{n^2 P^2 T}{R_g + R_e + R_t} \right\}^{-1}. \quad (21)$$

wo die durch Gleichung (20) angegebene Bedingung der optimalen Leitfähigkeit verwendet wurde.

Kompensierte Vakuum-Thermosäulen. Die kompensierte Thermosäule besteht aus zwei in Serie geschalteten unkompensierten Thermosäulen, daher wirkt der halbe elektrische Widerstand der Thermosäule als äußerer Widerstand, was den Nutzeffekt verkleinert; der Vorteil hingegen ist, daß an Stabilität gewonnen wird und die durch die Brownsche Bewegung gesetzte Grenze der Empfindlichkeit leichter erreicht werden kann. Die Eigenempfindlichkeit Q einer kompensierten Vakuum-Thermosäule lautet in Zusammenhang mit Gleichung (21):

$$Q = nP(R_g + R_e + R_t)^{-1/2} \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{2n^2 T}{R_t} (L_i^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{2n^2 P^2 T}{R_g + R_e + R_t} \right\}^{-1}, \quad (22)$$

wo in R_t der Widerstand der Kompensationslötstellen mit inbegriffen ist. Der Verlust an Peltier-Wärme ist doppelt so groß wie bei unkompensierten Thermosäulen, da der thermoelektrische Strom die warmen Lötstellen abkühlt und die kalten erwärmt.

Vakuum-Mikroradiometer. Im Mikroradiometer sind Thermosäule und Galvanometer zu einem Instrument vereint, und daher sind die vorhergehenden Gleichungen für Galvanometer und Thermosäulen auch für sie vollkommen anwendbar. Man hat den Vorteil, daß der Galvanometerwiderstand wie auch der äußere Widerstand auf ein Minimum reduziert werden kann.

Thermosäulen und Mikroradiometer in Luft. Die Einwirkung der Luft auf Thermosäulen und Mikroradiometer kann in die Grundgleichung (12) mit einbezogen werden, indem man rechts den Wärmeverlust des Empfängers und der thermoelektrischen Drähte durch die Luft hinzufügt.

Der Wärmeverlust des Empfängers hängt von seiner Gestalt ab; ist aber die Länge l im Verhältnis zur Breite b groß (so wie beim Bild eines Spektrometerspaltes), so gibt folgende Formel annähernd den Verlust des Empfängers an¹⁾:

$$V_{LE} = \frac{2 \pi C l}{2,3 \log \frac{4l}{b} - 0,255}, \quad (23)$$

wo, bei Zimmertemperatur, $C = 2,44 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm Grad ist. Der Wärmeverlust eines thermoelektrischen Drahtes von der Länge l' und vom Radius r wird annähernd durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$V_{LD} = \frac{\pi C l'}{2,3 \log \frac{l'}{r} - 0,255}, \quad (24)$$

in der angenommen wird, daß der Temperaturgradient im Drahte überall gleich ist. Ist l' viel größer als r , was bei Thermosäulen der Fall ist, so ist der Wärmeverlust des Drahtes proportional der Länge l' und unabhängig von r . Tatsächlich wächst der Wärmeverlust durch Luft nur um ungefähr 10%, wenn man den Querschnitt und auch die Leitfähigkeit eines dünnen Drahtes um das Zehnfache vergrößert. Aus diesem Grunde ist es möglich, daß die Oberfläche der Drähte zwar kleiner, aber ihr Wärmeverlust durch Luft doch größer ist als der des Empfängers. Zieht man nun den Wärmeverlust des Empfängers und den der Drähte durch Luft in Betracht, so wird die Eigenempfindlichkeit einer Thermosäule:

$$Q = \frac{n P}{R^{1/2}} \left\{ 4 \sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{2 \pi C l}{2,3 \log \frac{4l}{b} - 0,255} + \frac{4 n^2 T}{R_t} (L_i^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{n \pi C l'}{2,3 \log \frac{l'}{r} - 0,255} \right\}^{-1}. \quad (25)$$

Beispiele für die Empfindlichkeit von Thermosäulen und Mikroradiometern. Die Bedingungen zur Erreichung des maximalen Q [in der Gleichung (21) usw.] können durch Differentialrechnung ermittelt werden, doch macht es die praktische Überlegung oft notwendig, den Einfluß der Abweichung vom Maximum zu kennen, was durch die graphische Analyse ermöglicht wird. Aus den Gleichungen ist zu ersehen, daß R_e und R_g möglichst klein sein sollen. Bei einem Drehspulgalvanometer begrenzt die

¹⁾ Emil Warburg, Über Wärmeleitung. Berlin, J. Springer, 1924.

Schwierigkeit der Stromzuleitung zur Drehspule den Wert von $R_e + R_g$. In den folgenden Beispielen wird $R_e + R_g = 15 \text{ Ohm}$ für Thermosäulen mit Galvanometer verwendet. Für Mikroradiometer wird $R_e + R_g = 0,2 \text{ Ohm}$ gewählt. Für das Emissionsvermögen wird in den folgenden Beispielen $e_1 + e_2 = 1$ gewählt, da diese Bedingung in der Praxis oft verwirklicht ist. Die folgenden Angaben sind für die thermoelektrischen Metalle Eisen und Konstantan berechnet, für die folgende Werte gewählt werden¹⁾:

	$P \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$	$L \cdot 10^8 \text{ Watt Ohm}/^\circ\text{C}^2$
Eisen	+ 16,6	2,58
Konstantan (40 % Ni — 60 % Cu)	— 39,0	3,54

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von R_t einer Vakuumthermosäule mit einer Oberfläche von 1 mm^2 und mit einem Galvanometer von 15 Ohm Widerstand für 1, 2 und 3 Lötstellen. In Fig. 3 ist die Empfängeroberfläche 3 mm^2 . Die gestrichelten Kurven entsprechen kompensierten Thermosäulen. In vielen Fällen ist es günstig, die Empfindlichkeit kompensierter und unkompensierter Thermosäulen zu vergleichen; die einen haben doppelte Anzahl heißer Lötstellen als die anderen; doch ist die Schwierigkeit der Konstruktion ungefähr dieselbe. Alle Kurven zeigen deutlich, daß ein zu kleiner Widerstand der thermoelektrischen Drähte die Empfindlichkeit stark beeinträchtigen kann, während ein zu großer Widerstand die Empfindlichkeit kaum beeinflußt. Dementsprechend sollte der Widerstand pro Lötstelle für Empfänger von 1 mm^2 immer mehr als 10 Ohm und für solche von 3 mm^2 mehr als 5 Ohm betragen. In diesen

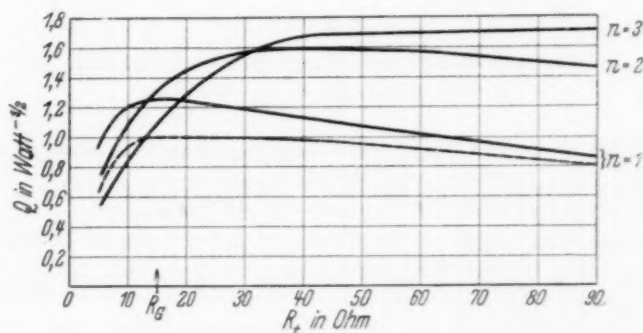


Fig. 2. Eisen—Konstantan-Hochvakuumthermosäule.
 $A = 1 \text{ mm}^2$, $R_e + R_g = 15 \text{ } \Omega$.

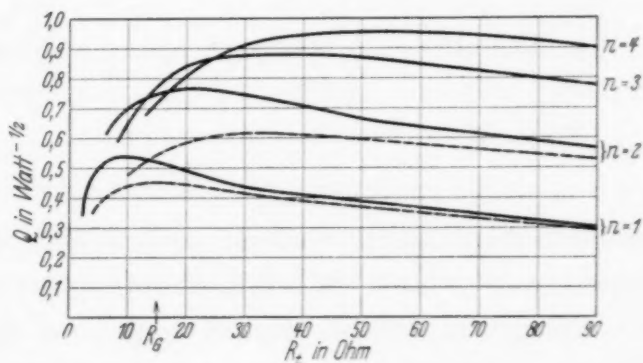


Fig. 3. Eisen—Konstantan-Hochvakuumthermosäule.
 $A = 3 \text{ mm}^2$, $R_e + R_g = 15 \text{ } \Omega$.

¹⁾ C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. 18, 656, 1933.

Beispielen ist der Empfindlichkeitsverlust durch Peltier-Wärme ungefähr 1% und kann daher vernachlässigt werden; eine größere Rolle spielt die Peltier-Wärme nur bei Verwendung von Metallen mit großer thermoelektrischer Kraft.

Fig. 4 und 5 geben die Eigenempfindlichkeit von Mikroradiometern mit $R_e + R_g = 0,2 \text{ Ohm}$ an. Aus Fig. 4 ist es auch ersichtlich, daß für eine

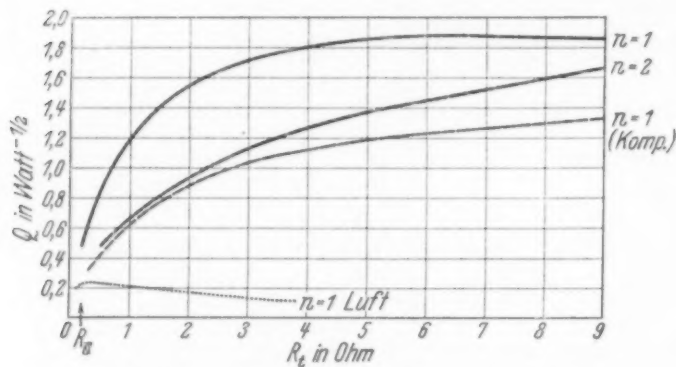


Fig. 4. Eisen—Konstantan-Mikroradiometer.
 $A = 1 \text{ mm}^2$, $R_e + R_g = 0,2 \Omega$.

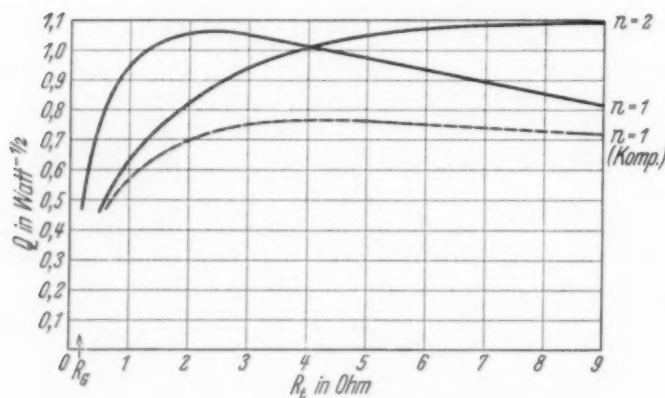


Fig. 5. Eisen—Konstantan-Mikroradiometer.
 $A = 3 \text{ mm}^2$, $R_e + R_g = 0,2 \Omega$.

Empfängeroberfläche von 1 mm^2 eine Lötstelle geeigneter ist als zwei. Für eine 3 mm^2 -Empfänger-oberfläche hat eine Lötstelle ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie zwei.

Die untere Kurve in Fig. 4 ist aus Gleichung (25) für Mikroradiometer in Luft berechnet. Die Empfänger-oberfläche ist $2 \times \frac{1}{2} \text{ mm}^2$ und die thermoelektrischen Drähte sind 2 mm lang.

Aus diesen Beispielen können wir schließen, daß eine Vakuumthermosäule empfindlicher als ein Mikroradiometer in Luft gemacht werden kann

und daß der mögliche Gewinn, den ein Mikroradiometer im Vakuum liefern würde, wegen der technischen Schwierigkeiten nicht lohnend wäre. Wenn ein Spiegel verwendet werden muß, um die Strahlungsenergie auf den Empfänger zu konzentrieren, hat die Thermosäule gegenüber dem Mikroradiometer den großen Vorteil, daß sie leichter klein gemacht und auf die optische Achse eines stark konzentrierenden Spiegels gebracht werden kann. Diese Beispiele zeigen ferner, daß die Verkleinerung des Galvanometerwiderstandes die Erreichung der Maximalempfindlichkeit mit einer kleineren Lötstellenzahl ermöglicht; doch wird die zu erreichende Empfindlichkeit nicht nennenswert vergrößert, selbst wenn man den Widerstand von 15 auf $0,2 \text{ Ohm}$ verkleinert.

Tabelle 1.

Instrument	$R_e + R_g$ Ohm	A mm ²	n	R_t Ohm	Q Watt ^{-1/2}	$S_{t_0=1 \text{ sec}}$ Watt ^{-1/2}	E_{\min} für $\begin{cases} t_0=1 \text{ sec} \\ g=1\% \end{cases}$ Watt
Nicht-kompensierte Thermosäule	15	1	1	15	1,24	0,391	$1,14 \cdot 10^{-8}$
	15	1	2	40	1,60	0,504	0,89
	15	1	3	90	1,73	0,544	0,82
	15	3	1	9	0,54	0,170	2,63
	15	3	2	20	0,76	0,240	1,78
	15	3	3	40	0,88	0,278	1,61
	15	3	4	50	0,96	0,303	1,48
Kompensierte Thermosäule	15	1	1	15	1,05	0,331	1,35
	15	3	1	15	0,46	0,145	3,08
	15	3	2	30	0,62	0,196	2,28
Nicht-kompensiertes Mikroradiometer	0,2	1	1	8	1,90	0,598	0,75
	0,2	3	1	2	1,06	0,334	1,34
	0,2	3	2	9	1,10	0,347	1,29
Kompensiertes Mikroradiometer	0,2	1	1	9	1,33	0,419	1,09
	0,2	3	1	5	0,78	0,246	1,82

In Tabelle 1 sind die Maximalwerte für Q aus den Kurven, die entsprechenden Werte von $S_{t_0=1}$ aus Gleichung (11), und die minimale Strahlungsenergie, die durch einfache Ablesung nach 1 sec mit dem mittleren Fehler von 1% bestimmt werden kann, eingetragen. Um S_{t_0} und E_{\min} zu berechnen, wurde willkürlich $\eta_a = 80\%$ gewählt.

Bolometer. Die von Bosworth¹⁾ kürzlich entwickelte Technik für Anfertigung von Bolometern aus Nickel nach einem einfachen Verfahren läßt es wünschenswert erscheinen, einen Vergleich der Empfindlichkeit von Bolometern mit den anderen radiometrischen Instrumenten durchzuführen.

Für ein Bolometer mit vier Brückenäzweigen von gleichem Widerstand R_b und mit einem Galvanometerwiderstand R_g ist der Galvanometerstrom i_g , hervorgerufen durch eine Widerstandsänderung ΔR in dem Empfängerzweig

$$i_g = \frac{V \Delta R}{4 R_b (R_b + R_g) + \Delta R (2 R_g + 3 R_b)}, \quad (26)$$

wo V die an die Brücke angelegte Spannung bedeutet. Wir wollen annehmen, daß diese Spannung unabhängig von ΔR sei. Der Bolometerwiderstand kann so groß gemacht werden, daß das zweite Glied in dem Nenner mit ΔR vernachlässigt werden kann; dann sind die Galvanometerausschläge proportional zu der Strahlungsintensität.

¹⁾ R. C. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc. **30**, 554, 1934.

Wenn die zu messende Strahlung nicht auf das Bolometer fällt, so stellt folgende Gleichung den Gleichgewichtszustand des Empfängers dar:

$$i^2 R_b = \sigma A (e_1 + e_2) (T^4 - T_0^4) + C (T - T_0), \quad (27)$$

wo T die absolute Temperatur des Empfängers und T_0 die Temperatur der Umgebung (Zimmertemperatur) ist. Der Faktor C (von T abhängig) ist 1. der Wärmeverlust durch Leitung des Empfängers, 2. eine Korrektur wegen der nicht vollkommenen Gleichmäßigkeit der Temperatur und 3., falls das Bolometer sich in Luft befindet, auch der Wärmeverlust durch Luft; diese Größe wird an einer weiteren Stelle näher besprochen. Der Heizstrom des Empfängers ist

$$i = \frac{V}{2 R_b}. \quad (28)$$

Wenn Strahlung auf den Empfänger fällt und eine Temperaturerhöhung ΔT verursacht, dann ist für den Gleichgewichtszustand

$$\begin{aligned} E_a + (i + \Delta i)^2 (R_b + \Delta R_b) \\ = \sigma A (e_1 + e_2) \{ (T + \Delta T)^4 - T_0^4 \} + C (T + \Delta T - T_0). \end{aligned} \quad (29)$$

Durch Kombination von (27) und (29) ergibt sich

$$E_a + i^2 \Delta R_b + 2 i R_b \Delta i = 4 \sigma A T^3 \Delta T + C \Delta T, \quad (30)$$

wo der Einfachheit halber die Ausstrahlung der Vorder- und Rückseite des Empfängers zu $e_1 + e_2 = 1$ gewählt wurde. Mit Rücksicht auf

$$\Delta i = - \frac{V \Delta R_b (3 R_b + 2 R_g)}{8 R_b^2 (R_b + R_g)} {}^1),$$

erhält man²⁾

$$E_a = \frac{V \Delta R_b}{8 R_b (R_b + R_g)} + 4 \sigma A T^3 \Delta T + C \Delta T. \quad (31)$$

Wenn α der Temperaturwiderstandskoeffizient des Empfängers ist, so gilt

$$\Delta R_b = \alpha R_b \Delta T. \quad (32)$$

Die Eigenempfindlichkeit des Bolometers, definiert durch Gleichungen (9) und (11), wo R den gesamten Widerstand im Galvanometerkreis für den

¹⁾ Diesen Ausdruck für Δi erhält man, wenn man die Stromverteilung in der Brücke berechnet für den Fall, daß allein der bestrahlte Widerstand sich um ΔR_b ändert. — ²⁾ Der Term $\frac{V^2 \Delta R_b}{8 R_b (R_b + R_g)}$ konnte vernachlässigt werden ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis; vgl. E. Warburg, G. Leithäuser u. Ed. Johansen, Ann. d. Phys. **24**, 27, 1907.

aperiodischen Grenzfall bedeutet (in unserem Beispiel, wo alle Brücken-
zweige gleich sind, ist $R = R_g + R_b$), ist daher

$$Q = \frac{i_g R^{1/2}}{E_a} = \frac{V \alpha}{4 (R_b + R_g)^{1/2} \left(\frac{V^2 \alpha}{8 (R_b + R_g)} + 4 \sigma A T^3 + C \right)}. \quad (33)$$

Hier sind V und T voneinander abhängig, so daß unter Verwendung der
Gleichungen (27) und (28) V eliminiert werden kann:

$$Q = \frac{R_b^{1/2} \alpha \{ \sigma A (T^4 - T_0^4) + C (T - T_0) \}^{1/2}}{2 (R_b + R_g)^{1/2} \left\{ \frac{R_b \alpha}{2 (R_b + R_g)} [\sigma A (T^4 - T_0^4) + C (T - T_0)] + 4 \sigma A T^3 + C \right\}}. \quad (34)$$

Ist R_b wie üblich von der Größenordnung 100 Ohm, so kann der Faktor C
vernachlässigt werden, wenn der Empfänger sich im Hochvakuum be-
findet¹⁾; C ist gleich V_{LE} laut Gleichung (23), falls der Empfänger in Luft
ist. Für ein Vakuumbolometer mit so großem Widerstand, daß C vernach-
lässigt werden kann, hat man daher

$$Q = \frac{\alpha R_b^{1/2} (T^4 - T_0^4)^{1/2}}{2 (R_b + R_g)^{1/2} A^{1/2} \sigma^{1/2} \left\{ \frac{R_b \alpha (T^4 - T_0^4)}{2 (R_b + R_g)} + 4 T^3 \right\}}. \quad (35)$$

Für die bekannten Metalle beträgt α ungefähr $0,004 \text{ Grad}^{-1}$ und die Größe
 $R_b \alpha (T^4 - T_0^4) / 2 (R_b + R_g)$ ist klein im Verhältnis zur Größe $4 T^3$ auch
für $R_g = 0$; dies wird noch
klarer aus den Daten in Fig. 6.
Hieraus können einige allgemeine
Eigenschaften des Bolometers
abgeleitet werden: 1. Es ist
vorteilhaft, einen kleinen Wider-
stand im Galvanometer und
einen großen Widerstand in den
Bolometerzweigen zu haben. 2. Die Empfindlichkeit ist proportional
 $A^{-1/2}$, wie auch für Thermosäulen, wenn man die richtige Zahl von
Lötstellen benutzt. 3. Ein negativer Temperaturkoeffizient ist er-
wünschter als ein positiver. Aus diesem Grunde wäre es interessant, nicht-
metallische Materialien bezüglich ihrer Verwendung als Bolometer zu
prüfen. 4. Die Empfindlichkeit ist angenähert proportional dem Temperatur-
koeffizienten. 5. Falls das Bolometer in Luft ist, anstatt im Hochvakuum

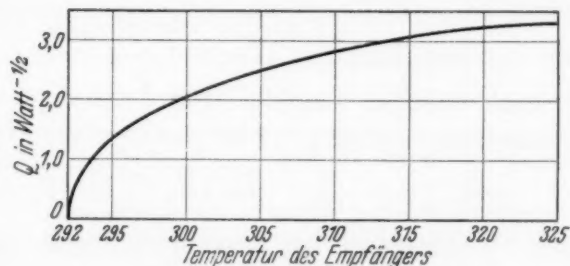


Fig. 6. Hochvakuum-Bolometer.
 $\alpha = 0,004 \text{ Grad}^{-1}$, $A = 1 \text{ mm}^2$, $T_0 = 292^\circ \text{ abs.}$

¹⁾ Diese Betrachtung entspricht dem Fall eines Metallempfängers, wo das
Wiedemann-Franzsche Gesetz annähernd gültig ist; sonst muß R_b größer sein.

und der Energieverlust durch die Luftableitung n -mal größer ist als durch Strahlung, so vermindert sich bei gleichen Temperaturbedingungen die Empfindlichkeit $(n+1)^{-1/2}$ -mal wegen der Luftanwesenheit¹⁾.

Tabelle 2. Vakuumbolometerempfindlichkeit.
 $T_0 = 292^{\circ}\text{K}$, $R_b = 150\ \Omega$, $R_g = 15\ \Omega$, $\alpha = 0,004\ \text{Grad}^{-1}$.

T $^{\circ}\text{K}$	Q $\text{Watt}^{-1/2}$	$S_{t_0=1\text{ sec}}$ $\text{Watt}^{-1/2}$	E_{\min} für $\begin{cases} t_0=1\text{ sec} \\ g=1\% \end{cases}$ Watt	T $^{\circ}\text{K}$	Q $\text{Watt}^{-1/2}$	$S_{t_0=1\text{ sec}}$ $\text{Watt}^{-1/2}$	E_{\min} für $\begin{cases} t_0=1\text{ sec} \\ g=1\% \end{cases}$ Watt
293	0,77	0,24	$1,84 \cdot 10^{-8}$	320	3,32	1,05	$0,43 \cdot 10^{-8}$
296	1,53	0,48	0,93	332	3,54	1,12	0,40
300	2,08	0,66	0,68	370	3,78	1,19	0,38
305	2,52	0,80	0,56	400	3,69	1,16	0,39
312	2,94	0,93	0,48				

Fig. 6 zeigt den Verlauf der Eigenempfindlichkeit Q als Funktion der benutzten Temperatur für ein Bolometer von 1 mm^2 , $R_b = 150\ \Omega$, $R_g = 15\ \Omega$ und $\alpha = 0,004\ \text{Grad}^{-1}$ (nach Bosworths Angaben über dünne Nickelfolien). Tabelle 2 enthält für dieses Bolometer bei verschiedenen Temperaturen T die entsprechenden Werte von Q , die Empfindlichkeit $S_{t_0=1}$ [nach Gleichung (11)] und die kleinste mit einem mittleren Fehler $g = 1\%$ meßbare Strahlungsenergie E_{\min} [nach Gleichung (6)]. Wie in den früheren Zahlenbeispielen wurde η_a willkürlich gleich 80% gewählt.

Die Empfindlichkeit des Bolometers kann um 40% vergrößert werden, wenn die zwei Vergleichszweige der Brücke einen größeren Widerstand haben als der Empfänger. Wenn dieser N -mal größer ist, so kann Gleichung (26) ersetzt werden durch

$$i_g = \frac{N V \Delta R}{R_b \{R_g (N+1)^2 + 2 R_b N (N+1)\}} \quad (36)$$

Der Widerstand im Galvanometerkreis, der die aperiodische Dämpfung verursacht, $R = R_b + R_g$, wird zu $R = \frac{2 N R_b}{N+1} + R_g$. Unter den günstigsten Bedingungen $R_g \ll R_b$ und $N = \infty$ wird die Empfindlichkeit $\sqrt{2}$ -mal größer als die eines Bolometers mit $R_g \ll R_b$ und $N = 1$.

Ein Vergleich mit den Angaben für andere Instrumente zeigt, daß die Eigenempfindlichkeit für ein Vakuumbolometer aus dünner Nickelfolie

¹⁾ Bei maximaler Belastung kann mit dem Vakuumbolometer die drei- bzw. fünffache Empfindlichkeit im Vergleich zu der des Luftbolometers erreicht werden; für kleine Belastung, wie man in Fig. 6 sehen wird, ist der Unterschied größer. Diese stehen im Einklang mit den experimentellen Angaben; vgl. E. Buchwald, Ann. d. Phys. **33**, 928, 1910; E. Warburg, G. Leithäuser u. Ed. Johansen, ebenda **24**, 25, 1907.

etwa zweimal größer ist als die einer Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule, und etwa die gleiche ist wie die einer gut konstruierten Wismut-legierung-Vakuumthermosäule. Zumindest im Prinzip, kann ein Bolometer genügend symmetrisch gemacht werden (oder, im Notfall, ausgeglichen werden), so daß es verhältnismäßig unempfindlich gegen Schwankungen des Batteriestromes wird.

Es scheint jedoch, daß, solange kein Material mit höherem Temperatur-Widerstandskoeffizienten als Nickel gefunden ist, eine Thermosäule geeigneter für allgemeine radiometrische Messungen ist, denn sie ist einfacher und benötigt keine Batterie.

Radiometer. Die maximale radiometrische Kraft, die zwischen den hohen und tiefen Druckbereichen — wo sie auch theoretisch formuliert werden könnte — liegt (ungefähr bei 0,06 mm Hg), kann durch empirische Formeln¹⁾ ausgedrückt werden; doch bringt der Wunsch, aperiodisch gedämpfte bewegliche Systeme zu haben, theoretische Schwierigkeiten mit sich, die es gegenwärtig noch nicht erlauben, die Eigenempfindlichkeit von Radiometern mit Hilfe der allgemeinen Formeln, die für Thermosäulen mit Galvanometern abgeleitet wurden, zu behandeln. Praktisch kann der aperiodisch gedämpfte Zustand leicht erreicht werden, 1. weil sich die Dämpfungskraft als Funktion des Druckes in der Nähe des Empfindlichkeitsmaximums viel mehr ändert als die radiometrische Kraft und 2. da die Dämpfungskraft dadurch vergrößert werden kann, daß man das System in die Nähe des Fensters oder einer Membran²⁾ bringt.

Tabelle 3. Radiometerempfindlichkeit.

Radiometer	A mm ²	K Dyn cm	t_0 sec	S_{t_0} Watt ^{-1/2}
von Hettner . . .	0,5 · 2,0 = 1,0	80 · 10 ⁻⁵	6	0,11
Nach Tear	1,1 · 2,1 = 2,3	1,26 · 10 ⁻⁵	10	0,29

In Tabelle 3 sind die Werte von S_{t_0} aus Formel (3) für ein Hettner-sches Radiometer und für ein Doppelflügelradiometer, welches ich [nach Angaben von Tear³⁾] verfertigte und welches unter 20 verschiedenen Systemen das empfindlichste war, berechnet. Beide Radiometer der Tabelle 3 waren aperiodisch gedämpft. Die Empfindlichkeit S_{t_0} ist ungefähr

¹⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; M. Knudsen, Ann. d. Phys. **6**, 129, 1930; W. Gerlach u. W. Schütz, ZS. f. Phys. **78**, 43, 1933. —

²⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928. — ³⁾ I. D. Tear, Phys. Rev. **23**, 641, 1924.

zehnmal kleiner als wie sie für eine Vakuumthermosäule mit Galvanometer von derselben Schwingungsdauer und mit der gleichen Empfängeroberfläche¹⁾ möglich wäre. Hettner²⁾ beschreibt ein Radiometer mit der Schwingungsdauer von 25 sec, bei dem $K = 1,9 \cdot 10^{-5}$ dyn cm ist, was auf einer Meter-skale einem Ausschlag von 156300 mm für eine Meter-Hefner-Kerze äquivalent ist. Berücksichtigt man, daß ein Spiegel von 15 mm Durchmesser das Licht auf den Empfänger konzentriert, so ist $S_{t_0=25}$ gleich $1,1 \text{ Watt}^{-1/2}$. Dieser Wert von S ist kleiner als derjenige, den man bei einer Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule erreichen kann.

Es mag wohl bei speziellen Arbeiten auch dafür Gründe geben, daß ein Radiometer einer Thermosäule vorzuziehen wäre. Außer dem Vorteil großer primärer Ausschläge, kann ein Radiometer durch den Kompensationsempfänger und durch große Symmetrie des Systems sehr stabil gemacht werden. Ferner erfordert eine Thermosäule für die maximale Empfindlichkeit ein Vakuum von mindestens 10^{-4} mm Hg, dagegen ein Radiometer nur ein solches von 0,06 mm Hg, was viel leichter zu erhalten ist.

Überblick. Als Beispiel wurde für die Thermosäulen und Mikroradiometer Eisen und Konstantan gewählt, da diese homogen sind und man ihre thermoelektrische Kraft und Wiedemann-Franzsche Zahl gut kennt. Wismut, Wismutlegierungen und Tellur haben eine größere thermoelektrische Kraft als Eisen und Konstantan, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie bei der gewöhnlichen Verwendung für Thermosäulen oft eine kleinere Empfindlichkeit als richtig verwendetes Eisen und Konstantan liefern. Der Grund dafür ist die große, für kleine Verunreinigungen und verschiedene kristallinische Orientierungen sehr empfindliche Wiedemann-Franzsche Zahl und thermoelektrische Kraft³⁾.

Selbst für inhomogene thermoelektrische Metalle muß zur Charakterisierung der Thermosäule Formel (21) verwendet werden, da die Zahl der Lötstellen und der angenäherte Widerstand der Thermosäule vor Beginn der Konstruktion gewählt werden müssen. Zu diesem Zweck kann aus der

¹⁾ Hettner zeigte, daß diese radiometrische Kraft zunimmt, falls die Energie in der Mitte des Empfängers konzentriert wird und ein Temperaturgradient vorhanden ist; in diesem Falle wird auch die Dämpfungskraft so vergrößert, so daß der Wert von S abnimmt. Zieht man in Betracht, daß aperiodisch gedämpfte Systeme vorteilhafter sind, so ist es günstig, kleine Empfänger zu benutzen, wie auch für die anderen Instrumente. — ²⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924. — ³⁾ Die thermoelektrische Kraft für Wismut gegen Kupfer ändert sich von 57 bis $107 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ allein schon je nach der Kristallorientierung; vgl. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **63**, 1929.

folgenden empirischen Formel ein Mittelwert für die Wiedemann-Franz'sche Zahl annähernd berechnet werden¹⁾:

$$L = \frac{\lambda \varrho}{T} = 2,32 \cdot 10^{-8} + \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{T} \varrho \frac{\text{Watt Ohm}}{^{\circ}\text{C}^2}. \quad (37)$$

Nun kann zur Konstruktion, nachdem die Zahl der Lötstellen und auch annähernd der Widerstand gewählt worden sind, die allgemeine Formel (17) verwendet werden. Durch die schon erwähnte, von mir angegebene experimentelle Methode¹⁾ kann man die Wärmeleitfähigkeit und den elektrischen Widerstand jedes einzelnen Drahtes messen, ebenso die thermoelektrische Kraft. Diese Methode ist besonders zur Herstellung von Thermosäulen aus 1 bis 5 mm langen Drähten geeignet.

Leider ist eine große thermoelektrische Kraft gewöhnlich von einer großen Wiedemann-Franz'schen Zahl begleitet, doch gelingt es, doppelt so empfindliche Thermosäulen und Mikroradiometer zu konstruieren als aus Eisen und Konstantan, falls man die Änderung der thermoelektrischen Kraft und der Wiedemann-Franz'schen Zahl der Wismutlegierungen berücksichtigt.

Die große Verschiedenheit der Empfindlichkeit von Thermosäulen, die ja größtenteils intuitiv konstruiert werden, scheint dadurch erklärt zu sein, daß Thermosäulen in den meisten Fällen weniger empfindlich sind als wie sie sein sollten, was 1. von der Unvollkommenheit des Vakuums herrührt (eine exakt konstruierte Vakuum-Thermosäule sollte im Hochvakuum ungefähr die 20fache Empfindlichkeit haben als in Luft; beim Übergang von 10^{-3} zu 10^{-4} mm Hg sollte die Empfindlichkeit verdoppelt werden), 2. davon, daß die thermoelektrische Kraft der Wismutlegierungen kleiner ist als wie sie gewöhnlich (mit $120 \mu\text{Volt}/^{\circ}\text{C}$) angenommen wird und 3. davon, daß man die große Abweichung des Wismuts und insbesondere der Wismutlegierungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz vernachlässigt, daher zu dicke thermoelektrische Drähte verwendet, was am steilen Teil der Kurve in Fig. 2 zu 5 zu erkennen ist.

Es ist interessant, zu überlegen, in wie großer Annäherung Thermosäulen einer idealen Wärmemaschine ähnlich sind. Der thermodynamische Nutzeffekt η_T , mit dem eine Thermosäule die absorbierte Energie in elektrische Energie verwandelt, ist

$$\eta_T = \frac{i^2 R t_0}{E_a t_0} \cdot \frac{T}{\Delta T} = \frac{Q^2 T}{E_a \Delta T} = \frac{\overset{n}{\eta_a} Q P T}{R^{1/2}}. \quad (38)$$

¹⁾ C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. 18, 656, 1933.

Diese Faktoren sind aber alle voneinander abhängig. Benutzt man die Angaben der Tabelle 1 für die Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule mit $A = 1 \text{ mm}^2$, $n = 3$, $T = 292^\circ \text{C}$, $Q = 1,73 \text{ Watt}^{-1/2}$, $R = 105 \text{ Ohm}$ und $P = 55 \text{ } \mu\text{Volt}/^\circ\text{C}$, so ist nach Gleichung (38) η_T gleich 0,81 %. Für uns ist aber $\eta_T^{1/2}$ wesentlich, da durch eine n -fache Zunahme von η_T die Ausschläge bloß $n^{1/2}$ -mal größer werden. In unserem Beispiel ist $\eta_T^{1/2}$ gleich 9 %, und durch Verwendung von Wismutlegierungen statt Eisen-Konstantan könnte $\eta_T^{1/2}$ bis 20 % erhöht werden. Dies besagt: Wäre die Thermosäule eine vollkommene Wärmemaschine, so hätte sie auch nur die fünffache Empfindlichkeit der jetzt möglichen. Dieses Resultat ist auch aus Gleichung (21) zu ersehen, die zeigt, daß, wenn das Wiedemann-Franzsche Gesetz gültig ist (der günstigste Fall) und eine thermoelektrische Kraft von $300 \text{ } \mu\text{Volt}/^\circ\text{C}$ angenommen wird, der Wärmeverlust durch Peltier-Effekt ebenso groß ist als durch Leitung der Drähte.

Der thermodynamische Nutzeffekt eines Radiometers ist von derselben Größenordnung wie für Vakuumthermosäulen. Man sieht aber, daß der thermodynamische Nutzeffekt zum Vergleich radiometrischer Instrumente allein nicht geeignet ist; denn hätten zwei Instrumente, das eine in Luft und das andere im Vakuum, denselben thermodynamischen Nutzeffekt, dann würde das Instrument im Vakuum eine größere nützliche Empfindlichkeit besitzen. Dies erklärt qualitativ, weshalb die Empfindlichkeit einer Vakuum-Thermosäule größer ist als die eines Radiometers, welches infolge der Gasreste bei einem kleineren ΔT arbeitet.

Die Empfindlichkeit von Vakuumthermosäulen kann über die hier angegebenen Werte hinaus vergrößert werden, indem man die Strahlung des Empfängers ($e_1 + e_2$) verkleinert. Für Versuche im sichtbaren Spektralbereich absorbiert eine dünne Schicht von Platinschwarz sehr gut, doch hat sie für die ultrarote Strahlung bei Zimmertemperatur eine Emissionskraft (Maximum etwa bei $10 \text{ } \mu$) von ungefähr 25 %; daher bleibt das Resultat dasselbe, als wenn man das Licht auf einen ein Viertel so großen Empfänger konzentriert, was die Empfindlichkeit vergrößert und gleichzeitig die Optimalzahl der Thermolötstellen verkleinert. Ich erhielt dadurch, daß ich die Vakuum-Thermosäule bei der Temperatur von flüssiger Luft verwendete¹⁾ eine große Empfindlichkeitszunahme; die thermoelektrische Kraft wird hier auch größer, die Wiedemann-Franzsche Zahl günstiger und der Strahlungsverlust ungefähr 30mal kleiner. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist also nicht nur T dreimal kleiner, sondern auch ΔT

¹⁾ C. H. Cartwright, Rev. Scient. Instr. 4, 382, 1933.

größer. Nach meinen ersten Versuchen schien die Thermosäule unter diesen Bedingungen ebenso stabil zu sein wie bei Zimmertemperatur, doch will ich, bevor ich behaupte, daß die durch Brownsche Bewegung gesetzte Grenze wirklich erreicht werden kann, noch Versuche mit verbesserten Apparaten machen.

Sehr schwache Ströme (bis 10^{-18} Amp.) können durch Verstärkerröhren festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß man solche auch für Thermosäulen (statt des Galvanometers) verwenden könnte; nun sind aber Verstärkerröhren hauptsächlich für die Spannung empfindlich und wegen des Schrot-Effektes nur bis zur Grenze von ungefähr 10^{-6} Volt brauchbar. Schwache Ströme werden daher so festgestellt, daß man sie durch einen hohen Widerstand fließen läßt, um eine merkliche Spannungsänderung zu erhalten; aus diesem Grunde können Verstärkerröhren ein Galvanometer nicht ersetzen. Ich glaube, es ist kein großer Gewinn zu erwarten, wenn man ein Galvanometer durch ein anderes Instrument ersetzen würde, weil seine $\eta_g^{1/2} = 40\%$ beträgt. Die Empfindlichkeit kann daher höchstens $2^{1/2}$ mal gesteigert werden etwa durch ein Instrument mit kontinuierlicher Bewegung, das, im Gegensatz zum Galvanometer, dauernd Arbeit leistet, nicht nur zwischen Beginn und Ende der Ablenkung.

Ein Instrument zur Strahlungsmessung, bei dem die thermische Ausdehnung eines bekannten Metalls benutzt wird¹⁾, und das die theoretische Grenzempfindlichkeit (begrenzt durch die Brownsche Bewegung) besitzt, ist unvorteilhafter als eine Thermosäule²⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, mit Ausschluß von photographischen Platten und Photozellen, zur Zeit Hochvakuum-Thermosäule mit Galvanometer das geeignetste Instrument zur Messung von Strahlungsenergien ist. Es ist auch experimentell möglich, ihre charakteristischen Angaben und ihre Konstruktion zu prüfen, um ihre maximale Empfindlichkeit zu erreichen.

Ich bin Herrn Prof. Dr. Czerny für seine freundlichen und wertvollen Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

¹⁾ M. Weingeroff, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 304, 1932. — ²⁾ C. H. Cartwright, Physics **1**, 211, 1931.

Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kern- bewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen.

Von R. Renner in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1934.)

Es wird die Schwingungsstruktur des H -Terms für Moleküle vom CO_2 -Typ unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit der Elektronenbewegung berechnet.

§ 1. *Einleitung und Problemstellung.* Der übliche quantenmechanische Weg in der Behandlung von Molekülzuständen ist der, daß man eine Trennung in Elektronen- und Kernbewegung vornimmt. Die Berechtigung für dieses Verfahren liegt darin, daß die Kernbewegung viel langsamer erfolgt als die Elektronenbewegung. Man begeht also nur einen kleinen Fehler, wenn man die Elektronenbewegung so berechnet, als ob die Kerne in ihrer instantanen Lage ruhen würden (Mehrzentrenproblem). Die mathematische Begründung hierfür ist von Born und Oppenheimer¹⁾ gegeben worden.

Diese Trennung in zwei voneinander *unabhängige* Bewegungsarten ist aber nur so lange gerechtfertigt, als die Frequenzen der Kernbewegung klein sind gegen die durch h dividierten Energiedifferenzen der Elektronenniveaus des Moleküls. Ein Beispiel dafür, daß eine genauere Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung wesentlich werden kann, bietet die A -Verdoppelung bei zweiatomigen Molekülen²⁾. In diesem Falle handelt es sich um die Wechselwirkung des Kerndrehimpulses bei der Rotation des Moleküls mit dem Elektronendrehimpuls. Es könnte zunächst merkwürdig erscheinen, daß die kleinere Rotationsfrequenz und nicht die größere Schwingungsfrequenz mit den Elektronenfrequenzen gekoppelt ist. Der Grund dafür ist die hohe (Zylinder-) *Symmetrie* bezüglich der Kernverbindungsline des zweiatomigen Moleküls. Diese Symmetrie bleibt während der Kernschwingung selbstverständlich erhalten und macht daher eine erhebliche Kopplung zwischen Schwingungs- und Elektronenfrequenzen unmöglich.

Bei mehratomigen Molekülen hingegen kann auch die Kernschwingung in analoger Weise wie die Rotation bei den zweiatomigen Molekülen mit der Elektronenbewegung in Wechselwirkung treten³⁾. Ähnlich wie dort

¹⁾ M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927. —

²⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; R. de L. Kronig, ebenda **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928; M. Born u. S. Flügge, Ann. d. Phys. **16**, 768, 1933. —

³⁾ G. Herzberg u. E. Teller, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 410, 1933.

die Rotation des Moleküls kann hier die Schwingung zur Aufspaltung entarteter Elektronenzustände führen; und genau, wie dort die Rotationsstruktur durch die Entkopplung des Elektronendrehimpulses von der Figurenachse kompliziert wird, so muß man hier auf eine sehr verwickelte Schwingungsstruktur vorbereitet sein.

Als Beispiel für diesen Sachverhalt wollen wir in dieser Arbeit das CO_2 -Molekül betrachten; es ist jedoch zu sagen, daß die folgenden Ableitungen und Ergebnisse ohne die geringste Änderung auf beliebige andere stabförmige, dreiatomige Moleküle zu übertragen sind. Da die drei Atome unseres Moleküls vom CO_2 -Typ in der Ruhelage eine stabförmige, symmetrische Anordnung besitzen, d. h. daß das Modell Zylindersymmetrie bezüglich der Kernverbindungsline und außerdem ein Symmetriezentrum aufweist, lassen sich die Elektronenzustände ganz ähnlich einteilen wie die des zweiatomigen Moleküls aus gleichen Atomen. Uns kommt es hier nur darauf an, daß man die Elektronenzustände nach ihrem Drehimpuls um die Molekülachse in Σ -, Π -, Δ - usw. Terme einteilen kann, je nachdem diese Drehimpulskomponente 0, ± 1 , ± 2 usw. (in Einheiten $h/2\pi$) beträgt. Die Σ -Zustände sind unentartet, während die Π -, Δ - usw. Zustände zweifach entartet sind, entsprechend dem Umstand, daß der Elektronendrehimpuls einen Rechts- oder Linksdrehsinn um die Figurenachse haben kann. Das CO_2 -Molekül besitzt drei *Normalschwingungen*, von denen die erste total-symmetrisch, die zweite zum Symmetriezentrum (C-Atom) antisymmetrisch und die dritte entartet ist. Während bei den ersten beiden Normalschwingungen sich die Atome in der Molekülachse bewegen, ist die letzte eine *Knickschwingung*, die im allgemeinen einen Drehimpuls besitzt. Sie zerstört daher die strenge Linearität des Moleküls. Das hat zur Folge, daß die Entartung der Π -, Δ - usw. Terme aufspalten wird. Die Größe der Aufspaltung kann dabei durchaus von derselben Größenordnung sein wie die potentielle Energie der Knickschwingung, so daß die Bedingung, daß die Energiedifferenzen der Elektronenzustände groß gegen die Kernenergie sind, nicht mehr erfüllt ist. Man erkennt dies daraus, daß die Änderung der potentiellen Energie zum großen Teil durch denselben Umstand bedingt ist, der auch die Aufspaltung der Elektronenterme zustande bringt, nämlich die Änderung der Elektroneneigenwerte bei Verzerrung des Moleküls.

Die Frage ist nur, wie sich die *Verschiebung des Mittelwertes* der Elektronenenergie infolge des Abweichens vom linearen Modell zur Größe der *Aufspaltung des Elektronenterms* verhält. Die Verschiebung des Mittelwertes wird in der Nähe der Gleichgewichtslage der Kerne im allgemeinen quadratisch von den Kernverrückungen abhängen. Die Größe der Aufspaltung

wird, wie wir sehen werden, für Π -, Δ - usw. Terme wesentlich voneinander verschieden sein. Für Σ -Zustände ist natürlich keine Aufspaltung möglich. Dies ist auch der Grund dafür, warum für den Grundzustand des CO_2 -Moleküls die hier besprochene Kopplung nicht in Frage kommt. Für Π -Terme hängt die Aufspaltung quadratisch von der Koordinate r der Knickschwingung ab und kann je nach den numerischen Verhältnissen sowohl größer als auch kleiner sein als der Mittelwert der Verschiebung für die Elektronenterme. Für Δ -Terme geht die Aufspaltung proportional mit r^4 und ist daher für kleine Ausschläge (harmonischer Kraftansatz) zu vernachlässigen. Dasselbe gilt in erhöhtem Maße für höhere Werte des Elektronendrehimpulses. Die oben erwähnte komplizierte Schwingungsstruktur wird daher wenigstens für kleine Elongationen nur bei Π -Termen auftreten. Wir beschränken uns daher auf diesen Fall, da ja bei großen Ausschlägen die Anharmonizität der Schwingungsbewegung das Problem sowieso zu verwickelt macht. Das Ziel der Arbeit ist, die *Schwingungsstruktur des Π -Terms für die Moleküle vom CO_2 -Typ unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung mit der Elektronenbewegung zu berechnen*. Wir werden dabei den Einfluß des Elektronenspins unberücksichtigt lassen.

§ 2. *Aufstellung der Schrödingerschen Gleichung für die Knickschwingung des dreiatomigen, linearen Moleküls.* Zur Vereinfachung des Problems denken wir uns von der Gesamteigenfunktion des Moleküls sowohl die Translations- und Rotationsbewegung als auch die totalsymmetrische und antisymmetrische Normalschwingung abgespalten. Diese ergeben einen multiplikativen Beitrag zu unserer gesuchten Eigenfunktion der Elektronen- und Knickschwingungsbewegung; der Beitrag ihrer Energie zum Gesamtenergieeigenwert des Moleküls ist additiv. Wir betrachten zunächst die Elektronenbewegung unter Zugrundelegung des Mehrzentrenproblems¹⁾. Sein Kennzeichen ist es, daß die relativen Lagekoordinaten des uns interessierenden mittleren Atoms (C-Atom) in die Elektroneneigenfunktionen und Eigenwerte als *Parameter* eingehen. In unserer Schreibweise wird diese Abhängigkeit der Elektronenfunktionen und Eigenwerte durch einen Index k angedeutet.

Halten wir zunächst das C-Atom auf der Molekülachse fest, so besitzt das Molekül bezüglich dieser Achse Rotationssymmetrie, und die Elek-

¹⁾ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen über die Quantentheorie des Moleküls von R. de L. Kronig, Band spectra and molecular structure; W. Weizel, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungsband Bandenspektren, 1932; F. Hund, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, 563, 1933; D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. 3, 280, 1931; E. Teller, Handb. u. Jahrb. 9/II, A 2, im Erscheinen.

tronenfunktionen lassen sich analog, wie es beim zweiatomigen Molekül der Fall ist, in der folgenden Weise darstellen:

$$f \cdot \cos A \vartheta, \quad (1a)$$

$$f \cdot \sin A \vartheta. \quad (1b)$$

Dabei bedeutet $A = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ die Quantenzahl des Drehimpulses um die Molekülachse für das „erste“ Elektron¹⁾, und ϑ seinen Drehwinkel. In f ist die Abhängigkeit von den anderen Elektronenkoordinaten q_e enthalten. Die beiden Funktionen (1) gehören zum gleichen Energiewert; der Grund für diese zweifache Entartung der Elektronenfunktionen, die für $|A| \geq 1$ eintritt, ist, wie schon in § 1 angedeutet wurde, der Umstand, daß die Elektronenbewegung einen Rechts- oder Linksdrehsinn um die Achse haben kann. Analog den Bezeichnungen bei zweiatomigen Molekülen wollen wir die Elektronenzustände mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ entsprechend $A = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ bezeichnen.

Die Knickschwingung mit der Normalkoordinate r findet in einer Ebene senkrecht zur Molekülachse statt. Wir bezeichnen ihr Azimut gegen eine feste durch die Molekülachse gehende Ebene mit φ . Es tritt wegen der Zerstörung der Rotationssymmetrie bezüglich dieser Achse eine Aufspaltung der vorher zweifach entarteten Elektronenniveaus ein. Bedeutet E_k^e den Mittelwert aus den beiden aufgespaltenen Elektroneneigenwerten, so kann man die einzelnen aufgespaltenen Niveaus folgendermaßen schreiben:

$$E_k^e + \sigma(r), \quad (2a)$$

$$E_k^e - \sigma(r). \quad (2b)$$

Die halbe Aufspaltung $\sigma(r)$, die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung darstellt, hängt natürlich nur von der Abweichung r von der Rotationssymmetrie und nicht von φ ab. Die Eigenfunktionen, die zu (2a) bzw. (2b) gehören, lauten in nullter Näherung:

$$\psi_k^I(q_e) = f_k \cos A(\vartheta - \varphi), \quad (3a)$$

$$\psi_k^{II}(q_e) = f_k \sin A(\vartheta - \varphi), \quad (3b)$$

d. h. $\psi_k^I(q_e)$ und $\psi_k^{II}(q_e)$ sind Lösungen folgender Schrödingerschen Gleichungen für die Elektronenbewegung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^I(q_e) + (E_k^e + \sigma - V_k(q_e)) \psi_k^I(q_e) = 0, \quad (4a)$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^{II}(q_e) + (E_k^e - \sigma - V_k(q_e)) \psi_k^{II}(q_e) = 0. \quad (4b)$$

¹⁾ Vgl. diese Bezeichnung bei Born und Flügge, l. c. S. 769.

In (4) ist die Summation über alle Elektronen (Masse = m) zu erstrecken; Δ_e bedeutet den der kinetischen Energie eines einzelnen Elektrons zugeordneten Laplaceschen Operator $\sum \frac{\partial^2}{\partial q_e^2}$ in rechtwinkligen Koordinaten.

$V_k(q_e)$ ist die potentielle Energie der Elektronen, die sich aus der Coulomb'schen Wechselwirkung der Elektronen gegeneinander und der der Elektronen gegen die Kerne des Moleküls (Index k) zusammensetzt.

Von der Gesamteigenfunktion $\Psi(q_e q_k)$ ($q_k \equiv r, \varphi$) für die Elektronen-Knickschwingungsbewegung wissen wir, daß sie der Schrödingerschen Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \Psi(q_e q_k) + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi(q_e q_k) + (E - V_k(q_e) + V(r)) \Psi(q_e q_k) = 0 \quad (5)$$

genügen muß. Dabei ist μ die Kernmasse, E der Eigenwert und $V(r)$ die potentielle Energie der Kernbewegung, die natürlich nur von r abhängt. $\Psi(q_e q_k)$ kann man in Produktform ansetzen, wenn die Abhängigkeit der Elektronenfunktion von den Kernkoordinaten r und φ gering ist, so daß die Ableitungen der Elektroneneigenfunktionen nach r und φ vernachlässigt werden können¹⁾.

Aus der Form der Funktionen (3) erkennen wir aber, daß dies hier nicht mehr der Fall ist; denn die Elektronenfunktionen ändern sich in Abhängigkeit von der Kernkoordinate φ ebenso stark wie in Abhängigkeit von der Elektronenkoordinate ϑ . Demnach wird sich die Gesamteigenfunktion $\Psi(q_e q_k)$ nicht als *einfaches Produkt* aus einem Elektronen- und einem Kernanteil darstellen lassen. Es ist hier hinzuzufügen, daß diese Komplikation für die andere Koordinate r nicht eintritt.

Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet sich jedoch, wenn wir uns daran erinnern, daß man allgemein jede Funktion der Elektronen und Kerne (wegen der Vollständigkeit der Elektronenfunktionen) in der folgenden Form darstellen kann:

$$\Psi(q_e q_k) = \sum_n c_n(q_k) \psi_n(q_e q_k), \quad (6)$$

wobei ψ_n die Elektronenfunktionen bei festgehaltenen Kernen bedeuten. In der üblichen Theorie zeigt es sich nun, daß man eine gute Näherung erzielt, wenn man nur *ein* Glied aus der Reihe (6) wählt. Dann wird das zugehörige $c_n(q_k)$ die Schwingungseigenfunktion. Es ist nun naheliegend, es hier mit einem Ansatz zu versuchen, der aus (6) zwei Glieder nimmt,

¹⁾ Vgl. E. Teller, Hand.- u. Jahrb. § 8, 1. c.

die den beiden entarteten Elektronenfunktionen entsprechen sollen. Die von den Kernkoordinaten abhängigen Funktionen werden wir wieder als „Schwingungsfunktionen“ bezeichnen. In etwas abgeänderter Schreibweise werden wir so zu dem Lösungsansatz

$$\Psi(q_e q_k) = \psi^I(q_k) \cdot \psi_k^I(q_e) + \psi^{II}(q_k) \psi_k^{II}(q_e) \quad (7)$$

für die Differentialgleichung (5) geführt. Setzen wir (7) in (5) ein, so gelingt es uns in den beiden ersten Reihen von (8), die Elektronengleichungen (4) abzuspalten, da Δ_e nicht auf die Kernfunktionen wirkt und daher mit diesen vertauschbar ist:

$$\begin{aligned} & \psi^I(q_k) \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^I(q_e) + (E_k^e + \sigma - V_k(q_e)) \psi_k^I(q_e) \right] \\ & + \psi^{II}(q_k) \left[\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^{II}(q_e) + (E_k^e - \sigma - V_k(q_e)) \psi_k^{II}(q_e) \right] \\ & + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) (\psi^I(q_k) \cdot \psi_k^I(q_e) + \psi^{II}(q_k) \cdot \psi_k^{II}(q_e)) \\ & + (E - E_k^e - \sigma - V(q_k)) \psi^I(q_k) \cdot \psi_k^I(q_e) + (E - E_k^e \\ & + \sigma - V(q_k)) \psi^{II}(q_k) \cdot \psi_k^{II}(q_e) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Die beiden ersten Reihen in (8) ergeben wegen (4) Null. Im übrigen Teil können wir $\psi_k^I(q_e)$ und $\psi_k^{II}(q_e)$ vor die Differentialoperatoren ziehen. Wegen der langsamen Veränderlichkeit mit r sind nämlich die $\psi_k^I(q_e)$, $\psi_k^{II}(q_e)$ mit $\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$ vertauschbar; die Wirkung des $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ -Operators auf die Elektronenfunktionen läßt sich aus der Kenntnis von (3) berechnen. Danach finden wir

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k^I(q_e) &= + \psi_k^{II}(q_e), & \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_k^{II}(q_e) &= - \psi_k^I(q_e), \\ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi_k^I(q_e) &= - \psi_k^I(q_e), & \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi_k^{II}(q_e) &= - \psi_k^{II}(q_e). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Unter Benutzung von (9) erhalten wir

$$\begin{aligned} & \psi_k^I(q_e) \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi^I(r, \varphi) - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^{II}(r, \varphi)}{\partial \varphi} \right. \\ & \quad \left. + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - E_k^e - \sigma(r) - V(r)) \psi^I(r, \varphi) \right] \\ & + \psi_k^{II}(q_e) \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi^{II}(r, \varphi) \right. \\ & \quad \left. + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^I(r, \varphi)}{\partial \varphi} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - E_k^e + \sigma(r) - V(r)) \psi^{II}(r, \varphi) \right] = 0 \quad (10) \end{aligned}$$

(10) kann nur dann erfüllt sein, wenn die Koeffizienten von $\psi_k^I(q_e)$ und $\psi_k^{II}(q_e)$ einzeln verschwinden.

Es bleibt noch, die Abhängigkeit von E_k^e , $\sigma(r)$ und $V(r)$ von r explizit anzugeben. Unter Beschränkung auf harmonische Kräfte und wegen der Gleichgewichtsbedingung (Verschwinden der ersten Ableitung des Potentials in der Ruhelage) kann man für

$$E_k^e + V(r) = \alpha r^2 \quad (11)$$

schreiben. Die r -Abhängigkeit des Wechselwirkungsgliedes $\sigma(r)$ wird mit Hilfe der Störungsrechnung gewonnen: Das Potential der Elektronen im Kernfelde im ungestörten Zustande, wo die Kerne auf der Molekülachse ruhen, unterscheidet sich von dem Potential, wo der mittlere Kern infolge der Knickschwingung aus der Ruhelage entfernt ist. Die Differenz dieser beiden Potentiale bewirkt die Störung und die Aufspaltung. Man beschreibt dieses Differenzpotential¹⁾ dadurch, daß man die positive Ladung des Kernes in der stabförmigen Anordnung durch eine ebenso große negative Ladung neutralisiert und in der aus der Ruhelage verschobenen Konfiguration eine gleiche positive Ladung anbringt. Diese Methode läuft auf die Beschreibung der Störung durch das Potential eines elektrischen Dipols hinaus, dessen variables Moment $= e \cdot r$, d. h. gleich dem Produkt aus dem Ausschlag des mittleren Kernes und der (für die äußeren Elektronen effektiven) Kernladung e ist. Dieses Dipolpotential besitzt, wenn wir

zunächst an das „erste“ Elektron (mit dem Abstand ϱ vom Dipol und dem Azimut ϑ) denken, den Wert

$$U = \frac{e r \cos \vartheta}{\varrho^2}. \quad (12)$$

Die folgende Rechnung läßt sich natürlich analog auf die anderen Elektronen übertragen. Wir stellen mit den beiden entarteten ungestörten Elektronenfunktionen (1) die Störungsenergiematrix bezüglich (12) auf. Dabei beschränken

wir uns auf eine einfach unendliche Folge von Zuständen, in denen A die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ durchläuft. Die Aufstellung der voll-

	Σ	Π	Δ	Φ
Σ		a		
Π	a		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$	
Δ		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$
Φ			$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$	

¹⁾ Vgl. G. Herzberg u. E. Teller, l. c. S. 426.

ständigen Störungsmatrix würde an den zu ziehenden qualitativen Schlüssen nichts ändern. Sie besitzt¹⁾ die obenstehende Form mit

$$a = e \cdot r \cdot F \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \, d\vartheta.$$

In F ist dabei die Integration über die Elektronenkoordinaten q_e enthalten. Außer den beiden Nebendiagonalen, deren Glieder alle gleich sind, und den beiden Elementen a in der ersten Zeile bzw. Spalte verschwinden alle Elemente; insbesondere diejenigen, welche sich in den der Diagonale entlang gelegenen Quadranten befinden. Das bedeutet, daß für alle Terme die Störung erster Ordnung verschwindet. Eine Beeinflussung tritt erst in zweiter Näherung ein. Sie bewirkt infolge der erwähnten unsymmetrisch gelegenen Elemente a eine *Aufspaltung des II -Terms*, während sie bei den Δ -, Φ - usw. Termen nur eine gemeinsame gleich große Verschiebung der beiden entarteten Terme zur Folge hat; denn wegen des sonst symmetrischen Aufbaues der Matrix wirkt die Störung durch Nachbarterme auf beide entartete Terme in gleicher Weise ein. Erst in höherer Näherung findet hier durch den mittelbaren Einfluß des aufgespaltenen II -Terms eine Aufspaltung statt. Da die zweite Näherung und damit die Aufspaltung des II -Terms quadratisch von r abhängt, können wir schreiben:

$$\sigma(r) = \sigma r^2. \quad (13)$$

Der Proportionalitätsfaktor σ , der von F abhängt, und der das *Maß für die Kopplung zwischen Elektronen- und Knickschwingungsbewegung* darstellt, ist im Prinzip aus der Störungsrechnung bestimmbar, bleibt aber hier praktisch unbekannt, da wir die von q_e abhängigen Elektronenfunktionen, die in F eingehen, nicht kennen. σ wird also in unserer Rechnung die Rolle eines *Parameters* spielen, der wegen seiner *Abhängigkeit vom speziellen Bau der Elektronenhülle* bei verschiedenen Molekülen des CO_2 -Typs und auch bei verschiedenen Elektronenzuständen desselben Moleküls *verschieden* sein wird. Die Störung wird besonders groß werden, wenn der II -Term nahe bei einem Σ -Term liegt. Die Aufspaltung der Δ - bzw. Φ - usw. Terme würde proportional mit r^4 bzw. r^6 usw. gehen. Da wir uns aber mit (11) schon auf einen harmonischen Kraftansatz beschränkt haben, hat es nur einen Sinn, den Einfluß der Störung und Aufspaltung bei II -Termen zu behandeln; wir werden die höheren Terme daher von unserer Betrachtung ausschließen.

¹⁾ Die freigelassenen Elemente sind 0.

Setzen wir (11) und (13) in die beiden aus (10) folgenden gekoppelten Differentialgleichungen ein, so erhalten wir die folgenden beiden Gleichungen für die beiden Knickschwingungsfunktionen $\psi^I(r, \varphi)$ und $\psi^{II}(r, \varphi)$ mit dem zugehörigen Eigenwert E

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \psi^I(r, \varphi) - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^{II}(r, \varphi)}{\partial \varphi} - \frac{\psi^I(r, \varphi)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - (\alpha + \sigma) r^2) \psi^I(r, \varphi) = 0, \quad (14a)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \psi^{II}(r, \varphi) + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^I(r, \varphi)}{\partial \varphi} - \frac{\psi^{II}(r, \varphi)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - (\alpha - \sigma) r^2) \psi^{II}(r, \varphi) = 0. \quad (14b)$$

Sie bilden die Grundlage für unsere weiteren Rechnungen.

Man kann die beiden Funktionen ψ^I und ψ^{II} als die Komponenten eines zweidimensionalen Vektors Ψ auffassen. Das Produkt von zwei solchen Vektoren $\Psi' = \begin{pmatrix} \psi^{I'} \\ \psi^{II'} \end{pmatrix}$ bzw. $\Psi'' = \begin{pmatrix} \psi^{I''} \\ \psi^{II''} \end{pmatrix}$ besitzt die Form

$$(\Psi', \Psi'') = \int \psi^{I'} \psi^{II''*} + \int \psi^{II'} \psi^{I''*}.$$

Dann kann man mit Hilfe von (14) beweisen, daß Vektoren, die zu verschiedenen Eigenwerten von (14) gehören, zueinander orthogonal sind. Definieren wir die beiden Operatoren

$$O = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15a)$$

$$Q = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15b)$$

die auf den Vektor $\Psi = \begin{pmatrix} \psi^I \\ \psi^{II} \end{pmatrix}$ (Matrixmultiplikation) wirken sollen, so lassen sich die beiden Gleichungen (14) in der folgenden Operatorengleichung zusammenfassen

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - O \right)^2 \right] \Psi(r, \varphi) + \kappa^2 [E - (\alpha - \sigma Q) r^2] \Psi(r, \varphi) = 0, \quad (16)$$

dabei bedeutet $\kappa^2 = 8\pi^2\mu/h^2$.

§ 3. Lösung der Knickschwingungsgleichungen in nullter Näherung und Aufstellung der Störungsenergiematrix. Unsere Hauptaufgabe besteht nun darin, aus (14) die Knickschwingungsterme E des stabförmigen Moleküls als Funktion der Wechselwirkung σ zwischen Elektronen- und Schwingungsbewegung zu berechnen, wenn der Elektronenzustand ein Π -Term ist.

Wir vernachlässigen in nullter Näherung das Störungsglied σr^2 und lösen das Gleichungssystem (Index 0)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \psi^{(0)I} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^{(0)II}}{\partial \varphi} + \kappa^2 \left(E - \frac{1}{\kappa^2 r^2} - \alpha r^2\right) \psi^{(0)I} = 0, \quad (17a)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \psi^{(0)II} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^{(0)I}}{\partial \varphi} + \kappa^2 \left(E - \frac{1}{\kappa^2 r^2} - \alpha r^2\right) \psi^{(0)II} = 0 \quad (17b)$$

und berücksichtigen dann das Kopplungsglied σr^2 mit Hilfe der Störungsrechnung. Die Lösungen $\psi^{(0)I}(r, \varphi)$ und $\psi^{(0)II}(r, \varphi)$ und der Eigenwert $E^{(0)}$ von (17) lassen sich sofort angeben, da (17) sich auf die Schrödingersche Gleichung für den zweidimensionalen, harmonischen Oszillator zurückführen lassen muß. In der Tat erhalten wir mit dem Ansatz (Index 1)

$$\psi_1^{(0)I}(r, \varphi) = e^{+i\varphi} \Phi(r, \varphi) \quad (18a)$$

$$\psi_1^{(0)II}(r, \varphi) = -i e^{+i\varphi} \Phi(r, \varphi), \quad (18b)$$

bzw. (Index 2)

$$\psi_2^{(0)I}(r, \varphi) = e^{-i\varphi} \Phi(r, \varphi) \quad (19a)$$

$$\psi_2^{(0)II}(r, \varphi) = i e^{-i\varphi} \Phi(r, \varphi), \quad (19b)$$

für die Funktion $\Phi(r, \varphi)$ die Gleichung des zweidimensionalen Oszillators

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \Phi + \kappa^2 \left(E - \alpha r^2\right) \Phi = 0. \quad (20)$$

Da (18) und (19) linear unabhängige Funktionen darstellen, ist der zugehörige Eigenwert zunächst *zweifach entartet*. Hierzu kommt eine weitere *Entartung bezüglich des Drehimpulses* um die Molekülachse. Um diese zu erkennen, lösen wir (20). Der Ansatz

$$\Phi(r, \varphi) = e^{im\varphi} \cdot R(r), \quad (21)$$

wobei $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ die Bedeutung des Drehimpulses (in Einheiten $\hbar/2\pi$) um die Molekülachse hat, gibt für den Radialanteil $R(r)$ die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{m^2}{r^2} R + \kappa^2 (E - \alpha r^2) R = 0. \quad (22)$$

Ihre Lösungen kann man nach der Polynommethode finden.

$$R_{Nm}(r) = e^{-1/2 \kappa \sqrt{\alpha} r^2} \cdot r^m \sum_{v=0}^{N-m} c_v r^v, \quad (23)$$

wobei die Koeffizienten c_v aus einer zweigliedrigen Rekursionsformel zu bestimmen sind. m ist der Bedingung unterworfen $|m| \leq N$. Die Potenzreihe enthält entweder nur gerade oder ungerade Potenzen von r . Das

wichtige Resultat ist, daß der Eigenwert $E^{(0)}$ nur von N , aber nicht von m abhängt¹⁾.

$$E_N^{(0)} = h\nu(N + 1). \quad (24)$$

$\nu = \frac{2}{\kappa} \sqrt{\alpha}$ ist die Frequenz der Knickschwingung.

Mit (18), (19) und (23) lauten dann die zu (24) gehörenden Knickschwingungsfunktionen

$$\Psi_{1Nm}^{(0)} \begin{cases} \psi_{1Nm}^{(0)} = e^{i(m+1)\varphi} \cdot R_{Nm}(r) \\ \psi_{1Nm}^{(0)} = -i e^{i(m+1)\varphi} \cdot R_{Nm}(r) \end{cases}, \quad (25a)$$

$$\Psi_{2Nm}^{(0)} \begin{cases} \psi_{2Nm}^{(0)} = e^{i(m-1)\varphi} \cdot R_{Nm}(r) \\ \psi_{2Nm}^{(0)} = i e^{i(m-1)\varphi} \cdot R_{Nm}(r) \end{cases}. \quad (25b)$$

Es erweist sich als vorteilhaft, noch eine Änderung in der Bezeichnung vorzunehmen, indem wir für die in den Exponenten vorkommenden Faktoren $m+1$ und $m-1$ den Buchstaben M setzen wollen; d. h. M ist $m+1$ oder $m-1$, je nachdem, ob in $\Psi_{iNm}^{(0)}$ der Index i den Wert 1 oder 2 besitzt. Wegen der Bedingung $|m| \leq N$ nehmen die Exponenten in $\Psi_{1Nm}^{(0)}$ die Zahlenwerte $N+1$ bis $-N+1$, in $\Psi_{2Nm}^{(0)}$ die Zahlenwerte $N-1$ bis $-N-1$ an. Wir erreichen durch diese Bezeichnung, daß in den folgenden Störungsenergiematrizen nur Elemente vorkommen, die in M diagonal sind. Die Zahlenwerte von M unterscheiden sich vom Kerndrehimpuls m um $+1$ bzw. -1 und stellen den Gesamtdrehimpuls des Moleküls bezüglich seiner Achse dar.

Mit Hilfe der Funktionen (25) unter Einführung der neuen Quantenzahl M stellen wir die Störungsenergiematrixelemente P bezüglich des Kopplungsgliedes $-Q\sigma r^2$ auf; dabei bewährt sich die Schreibweise (16). Die Elemente lauten, wenn wir für den Ausgangszustand ungestrichene und für den Endzustand gestrichene Quantenzahlen verwenden:

$$\begin{aligned} P_{M'M'}^{11} &= -\sigma\kappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \Psi_{1NM}^{(0)} Q r^2 \Psi_{1N'M'}^{(0)*} r dr d\varphi \\ &= \sigma\kappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r^2 (\psi_{1NM}^{(0)} \cdot \psi_{1N'M'}^{(0)*} - \psi_{1NM}^{(0)} \cdot \psi_{1N'M'}^{(0)*}) r dr d\varphi, \end{aligned} \quad (26)$$

¹⁾ (24) stellt die Energieniveaus eines zweidimensionalen Oszillators mit der Frequenz ν dar, wobei $N = n_1 + n_2$ gleich der Summe der Quantenzahlen der Einzeloszillatoren und $1 = 1/2 + 1/2$ die Summe der Nullpunktsenergien (in $h\nu$ -Einheiten) bedeuten.

$$\begin{aligned}
P_{M M'}^{12} &= -\sigma \kappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \Psi_{1 N M}^{(0)} Q r^2 \Psi_{2 N' M'}^{(0)} r dr d\varphi \\
&= \sigma \kappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r^2 (\psi_{1 N M}^{(0)} \cdot \psi_{2 N' M'}^{(0)*} - \psi_{1 N M}^{(0)*} \cdot \psi_{2 N' M'}^{(0)}) r dr d\varphi
\end{aligned} \quad (27)$$

und analog lauten die Elemente $P_{M M'}^{22}$ und $P_{M M'}^{21}$. Die Ausrechnung mit den in (25) neu angeführten Quantenzahlen ergibt, daß nur wenige Elemente von Null verschieden sind. Es sind:

$$P_{M M'}^{11} = 0, \quad (28a)$$

$$P_{M M'}^{22} = 0, \quad (28b)$$

$$P_{M M'}^{12} = 4\pi\sigma\kappa^2 \int_0^\infty r^3 R_{N M} R_{N' M'} dr, \quad (28c)$$

$$P_{M M'}^{21} = 4\pi\sigma\kappa^2 \int_0^\infty r^3 R_{N M} R_{N' M'} dr. \quad (28d)$$

Dabei muß für die nicht verschwindenden Glieder der Zahlenwert von M gleich dem von M' sein. (28) besagt, daß nur solche Zustände sich stören, die den gleichen Gesamtdrehimpuls haben, und deren Kerndrehimpulse sich um 2 unterscheiden. Die wichtige Tatsache, daß die Störungsmatrix (28) nach dem Gesamtdrehimpuls in irreduzible Bestandteile zerfällt, gestattet uns die Störungsrechnung, für jeden Wert von $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ gesondert zu behandeln. Es bleibt nun noch zur numerischen Bestimmung von (28) die Auswertung der von r abhängigen Integrale und die Ableitung der Auswahlregeln für N zu erledigen. Dies läuft auf eine Berechnung der Matrixelemente von r^2 bei einem zweidimensionalen Oszillator heraus, was einfach durch Quadrieren der Matrix für r geschehen kann. Als Auswahlregeln für N ergeben sich: $N' = N, N \pm 2$. Die von Null verschiedenen Matrixelemente werden:

$$P_{M M}^{12} = \frac{1}{2} \varepsilon h \nu \sqrt{(N + M + 1)(N - M + 1)}, \quad (29a)$$

$$P_{M M}^{21} = \frac{1}{2} \varepsilon h \nu \sqrt{(N - M + 1)(N + M + 1)}, \quad (29b)$$

$$P_{M M}^{12} = \frac{1}{4} \varepsilon h \nu \sqrt{(N + M + 1)(N + M - 1)}, \quad (29c)$$

$$P_{M M}^{21} = \frac{1}{4} \varepsilon h \nu \sqrt{(N - M + 1)(N - M - 1)}, \quad (29d)$$

$$P_{M M}^{12} = \frac{1}{4} \varepsilon h \nu \sqrt{(N - M + 1)(N - M + 3)}, \quad (29e)$$

$$P_{M M}^{21} = \frac{1}{4} \varepsilon h \nu \sqrt{(N + M + 1)(N + M + 3)}, \quad (29f)$$

Wir haben darin die Abkürzung $\varepsilon = \sigma/\alpha = \frac{\sigma}{2\pi^2\mu\nu^2}$ eingeführt, ε ist das Verhältnis der Wechselwirkungsenergie zum Kernpotential, und ν die ungestörte Frequenz der Knickschwingung.

Wir geben die Störungsenergiematrizen für jeden Wert des Gesamtdrehimpulses M gesondert an. Für den Fall, daß $M = 0$ ist, lautet die Matrix

$$P_0 = \left(\begin{array}{cc|cc|cc|cc} 0 & P_{11}^{12} & 0 & P_{13}^{12} & & & & \\ & 00 & & 00 & & & & \\ P_{11}^{21} & 0 & P_{13}^{21} & 0 & & & & \\ & 00 & & 00 & & & & \\ \hline 0 & P_{31}^{12} & 0 & P_{33}^{12} & 0 & P_{35}^{12} & & \\ & 00 & & 00 & & 00 & & \\ P_{31}^{21} & 0 & P_{33}^{21} & 0 & P_{35}^{21} & 0 & & \\ & 00 & & 00 & & 00 & & \\ \hline & & 0 & P_{53}^{12} & 0 & P_{55}^{12} & & \\ & & & 00 & & 00 & & \\ & & P_{53}^{21} & 0 & & P_{55}^{21} & 0 & \\ & & & 00 & & 00 & & \\ \hline & & & & & & & \\ & & & & & & & \end{array} \right) \quad (30)$$

Die Matrizen, die den positiven Werten des Gesamtdrehimpulses ($M > 0$) entsprechen, lauten

$$P_M = \left(\begin{array}{cc|cc|cc|cc} 0 & P_{M-1, M}^{21} & 0 & & & & & \\ & M & M & & & & & \\ P_{M+1, M}^{12} & 0 & P_{M+1, M}^{12} & 0 & P_{M+1, M+3}^{12} & & & \\ & M & M & & M & M & & \\ 0 & P_{M+1, M}^{21} & 0 & P_{M+1, M+3}^{21} & 0 & & & \\ & M & M & & M & M & & \\ \hline & 0 & P_{M+3, M}^{12} & 0 & P_{M+3, M+3}^{12} & & & \\ & & M & M & M & M & & \\ P_{M+3, M}^{21} & 0 & P_{M+3, M+3}^{21} & 0 & & & & \\ & M & M & & M & M & & \\ \hline & & & & & & & \\ & & & & & & & \end{array} \right) \quad (31 a)$$

Die niedrigsten Schwingungsquantenzahlen N (mittlerer Index an P), die für einen festen Wert von M vorkommen können, sind (wegen $|m| \leq N$) $M - 1$ bzw. $M + 1$. In ähnlicher Weise erhält man für den Fall $M < 0$

$$P_{-M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & P_{M-1, M+1}^{12} & & \\ 0 & 0 & P_{M+1, M+1}^{12} & 0 & P_{M+1, M+3}^{12} \\ P_{M+1, M-1}^{21} & P_{M+1, M+1}^{21} & 0 & P_{M+1, M+3}^{21} & 0 \\ 0 & 0 & P_{M+3, M+1}^{12} & 0 & P_{M+3, M+3}^{12} \\ P_{M+3, M+1}^{21} & 0 & P_{M+3, M+3}^{21} & 0 & 0 \\ // & // & // & // & // \end{pmatrix} \quad (31b)$$

Die drei Matrizen (30), (31a) und (31b) unterscheiden sich voneinander nur im Bau des linken oberen Bestandteils. Alle freigelassenen Elemente sind Null. Wie die punktierten Linien andeuten, lassen sich die unendlichen Matrizen (30) und (31) aus quadratischen, zweireihigen Untermatrizen aufbauen; die entsprechenden Zustände sind je zwei in nullter Näherung entartete Terme der Knickschwingung.

§ 4. *Berechnung der Knickschwingungsterme als Funktion der Wechselwirkung und die Auswahlregeln.* Wir wenden uns nun unserer Hauptaufgabe, der Berechnung der Knickschwingungsterme in Abhängigkeit von der Wechselwirkung $\varepsilon = \sigma/\alpha$, zu. Es handelt sich jetzt darum, durch Ausübung einer kanonischen Transformation S auf die Störungsenergiematrizen (30) und (31) ihre Eigenwerte, die die Korrekturen zu den Eigenwerten nullter Näherung (24) darstellen, aufzufinden (Hauptachsentransformation). Während für kleine Werte von ε (bis etwa 0,4) eine Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung in ε genügt, bringt uns für größere Werte von ε ein numerisches Verfahren zum Ziel.

Indessen ist es nicht nötig, dieses Verfahren auf den Fall $M = 0$, d. h. auf (30) anzuwenden, da es möglich ist, hier eine exakte Lösung des Differentialgleichungssystems (14) zu finden. Wir erkennen nämlich aus (25), daß in diesem Fall die Funktionen ψ^I und ψ^{II} von φ nicht abhängen und daher die Kopplungsglieder $\partial \psi^{II}/\partial \varphi$ und $\partial \psi^I/\partial \varphi$ verschwinden, so daß zwei ungekoppelte Wellengleichungen entstehen. Jede dieser Gleichungen stellt die Bewegung eines Oszillators dar; die erste mit der potentiellen Energie $(\alpha + \sigma) r^2$, die zweite mit $(\alpha - \sigma) r^2$. Analog (24) erhält man für die beiden Energieterme, die durch den Index $+$ bzw. $-$ gekennzeichnet sind,

$$E_{N,0}^{(\pm)} = \frac{2}{\alpha} \sqrt{\alpha + \sigma} (N+1) = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha} \sqrt{1 + \sigma/\alpha} (N+1) = h\nu \sqrt{1 + \varepsilon} (N+1). \quad (32)$$

$E_{N,0}^+$ und $E_{N,0}^-$ sind die beiden Knickschwingungsterme, in die der ursprüngliche Wert $E_N^{(0)}$ unter Berücksichtigung der Wechselwirkung aufspaltet. Der Index 0 deutet dabei an, daß der Gesamtdrehimpuls M in diesem Falle verschwindet. Die zu den beiden Energiewerten (32) gehörenden Eigenfunktionen unterscheiden sich bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Spiegelungen an einer Ebene durch die Molekülachse, indem die eine bei dieser Symmetrioperation ihr Vorzeichen beibehält, während es die andere

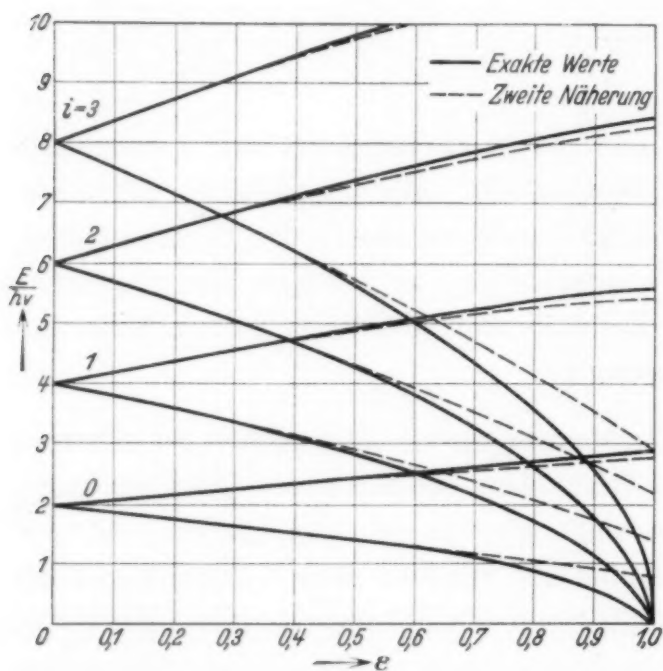


Fig. 1.

Knickschwingungsstruktur des H -Termes für den Gesamtdrehimpuls $M = 0$ als Funktion der Wechselwirkung ϵ .

⁽⁰⁾ $E_N/h\nu = N + 1$. Die Kurven $E_{N,0}^-$ gehen bei $\epsilon = 1$ (Kernpotential = Wechselwirkung) für alle Werte von N gegen Null und besitzen für $\epsilon > 1$ keine diskreten Lösungen mehr, während die Kurven $E_{N,0}^+$ für alle Werte von ϵ parabolisch ansteigen. Das wesentliche Resultat ist, daß die den beiden Termsystemen entsprechenden Energiekurven für den Gesamtdrehimpuls 0 sich schneiden, d. h. daß eine gegenseitige Beeinflussung von $E_{N,0}^+$ - und $E_{N,0}^-$ -Termen nicht stattfindet. Der Grund hierfür ist,

ändert. Dieses Verhalten entspricht genau dem der Σ^+ - und Σ^- -Terme bei zweiatomigen Molekülen. Die ausgezogenen Kurven der Fig. 1 geben die beiden aufgespaltenen Schwingungsniveaus $E_{N,0}^{(\pm)}/h\nu$ als Funktion von ϵ im Intervall $0 \leq \epsilon \leq 1$ wieder¹⁾; die verschiedenen Kurvenpaare (in der Figur mit i bezeichnet) entsprechen den Schwingungsquantenzahlen $N = 0, 1, 2, \dots$. Beide Kurven beginnen für den Fall verschwindender Kopplung bei den entarteten Niveaus

¹⁾ Die Frequenz ν der ungestörten Schwingung ist natürlich im Rahmen dieser Arbeit nicht zu berechnen, daher tragen wir die dimensionslose Größe E/h als Funktion von ϵ auf.

daß, wie bereits oben erwähnt wurde, die zu $E_{N,0}^+$ und $E_{N,0}^-$ gehörigen Eigenfunktionen verschiedene Symmetrieeigenschaften haben¹⁾.

Dieser Sachverhalt ändert sich für den Fall, daß der Gesamtdrehimpuls von Null verschieden ist. Es tritt hier kein Zerfallen in zwei unabhängige Termsysteme ein, da keine Symmetrieeigenschaft vorhanden ist, die dies fordern könnte.

Wir lösen (31) zunächst für kleine ε durch Störungsrechnung. Wir erhalten die Energiestörungen erster Ordnung in ε , indem wir die kleinen zweireihigen (umrahmten) Matrizen in der Diagonale von (31) auf Hauptachsen transformieren; die so erhaltenen Diagonalglieder stellen die Energiekorrekturen erster Ordnung zu den vorher entarteten Schwingungsniveaus $E_N^{(0)}$ dar. Die Aufspaltung der Matrizen P (31) geschieht durch die kanonische Transformation $S^{-1}PS$ mit Hilfe der unitären Matrix

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (33a)$$

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (33b)$$

¹⁾ Nach F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927 und J. v. Neumann u. E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929 dürfen keine Überkreuzungen von Termen vorkommen; es sei denn, daß wie oben eine Symmetrieeigenschaft dies fordert.

Das Resultat der Transformation (33) lautet, wenn wir S auf (31a) bzw. (31b) anwenden:

$$S^{-1} P_M S = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{21} & \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{21} & \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{21} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M+1}^{21} & -P_{M+1}^{12} & 0 & -\frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+1}^{M+3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M+1}^{21} & 0 & P_{M+1}^{21} & \frac{1}{2}(-P^{12} + P^{21})_{M+1}^{M+3} \\ -\frac{1}{2}(P^{12} - P^{21})_{M+3}^{M+1} & \frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & -P_{M+3}^{12} & 0 \\ \frac{1}{2}(-P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & \frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & 0 & P_{M+3}^{21} \end{pmatrix} \quad (34a)$$

$$S^{-1} P_{-M} S = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{12} & \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{12} & \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M-1}^{12} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} P_{M+1}^{21} & -P_{M+1}^{12} & 0 & -\frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+1}^{M+3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} P_{M+1}^{21} & 0 & P_{M+1}^{21} & \frac{1}{2}(-P^{12} + P^{21})_{M+1}^{M+3} \\ -\frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & \frac{1}{2}(P^{12} - P^{21})_{M+3}^{M+1} & -P_{M+3}^{12} & 0 \\ \frac{1}{2}(-P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & \frac{1}{2}(P^{12} + P^{21})_{M+3}^{M+1} & 0 & P_{M+3}^{21} \end{pmatrix} \quad (34b)$$

Unter Zugrundelegung der Werte (29) erhalten wir für die beiden aufgespaltenen Energiekorrekturen erster Ordnung $E^{(-)}$ und $E^{(+)}$

$$E_{M+2i-1, \pm M}^{(1)+(-)} = \pm P_{\pm M}^{12} P_{\pm M}^{21} = \pm h \nu \varepsilon \sqrt{i(i+M)}. \quad (35)$$

In (35) gibt der erste Index $(M+2i-1)$ die Schwingungsquantenzahl und der zweite Index $M > 0$ den Gesamtdrehimpuls an; dabei ist die Laufzahl für die Schwingungsniveaus $i = 0, 1, 2, \dots$. Für $i = 0$ verschwindet die Störung erster Ordnung. Während die Störung erster Ordnung im allgemeinen ein Aufspalten der Energieteile in E^{+} und E^{-} herbeiführt, besitzt die Störung zweiter Ordnung in ε für beide Fälle sowohl den gleichen Betrag als auch das gleiche Vorzeichen. Allgemein gilt für sie

$$\begin{aligned} E_{M+2i-1, \pm M}^{(2)+(-)} &= \frac{1}{4(E_{M+2i-1}^{(0)} - E_{M+2i-3}^{(0)})} [(P^{12} + P^{21})_{\pm M}^2 P_{\pm M}^{21} + (P^{21} - P^{12})_{\pm M}^2 P_{\pm M}^{12}] \\ &+ \frac{1}{4(E_{M+2i-1}^{(0)} - E_{M+2i+1}^{(0)})} [(P^{12} + P^{21})_{\pm M}^2 P_{\pm M}^{12} + (P^{12} - P^{21})_{\pm M}^2 P_{\pm M}^{21}]. \quad (36) \end{aligned}$$

Mit $E_{M+2i-1}^{(0)} = h \nu (M+2i)$ wird daraus nach Ausquadrieren der Potenzen

$$E_{M+2i-1, \pm M}^{(2)+(-)} = \frac{1}{h \nu} \{ [(P^{12})^2 + (P^{21})^2]_{\pm M} P_{\pm M}^{21} - [(P^{12})^2 + (P^{21})^2]_{\pm M} P_{\pm M}^{12} \}. \quad (37)$$

Setzen wir in (37) den Wert der Matrixelemente nach (29) ein, so erhalten wir nach Durchführung einer kleinen Rechnung das Resultat

$$E_{M+2i-1, \pm M}^{(2)+(-)} = -\frac{1}{8} h \nu \varepsilon^2 (M+2i). \quad (38)$$

(38) besitzt Gültigkeit für alle Werte von $i = 1, 2, \dots$; der Fall $i = 0$ bildet eine Ausnahme; für ihn gilt

$$E_{M-1, \pm M}^{(2)+(-)} = -\frac{1}{h \nu} (P^{21})_{\pm M}^2 P_{\pm M}^{12} = -\frac{1}{8} h \nu \varepsilon^2 M(M+1). \quad (38a)$$

Aus (35) und (38) setzt sich der Gesamteigenwert zusammen. Man hat für $i \neq 0$

$$E_{M+2i+1, \pm M}^{(+)} = h \nu [M+2i + \varepsilon \sqrt{i(i+M)} - \frac{1}{8} \varepsilon^2 (2i+M)]; \quad i = 1, 2, \dots \quad (39)$$

bzw. für $i = 0$, wo keine Aufspaltung stattfindet:

$$E_{M-1, \pm M} = h\nu \left[M - \frac{1}{8} \varepsilon^2 M(M+1) \right]. \quad (39a)$$

Für einen festen Wert von M würde man nach (39) analoge Kurven für die verschiedenen i -Werte erhalten wie in Fig. 1. Auch hier würde in dieser Näherung ein Zerfallen und Schneiden entsprechend den beiden aufgespaltenen Termsystemen von Fig. 1 eintreten; dabei würden die E^- -Zweige

für $\varepsilon \leq 1$ oberhalb der dem Energiewert Null entsprechenden Abszissenachse bleiben (vgl. die gestrichelten Kurventeile in Fig. 2).

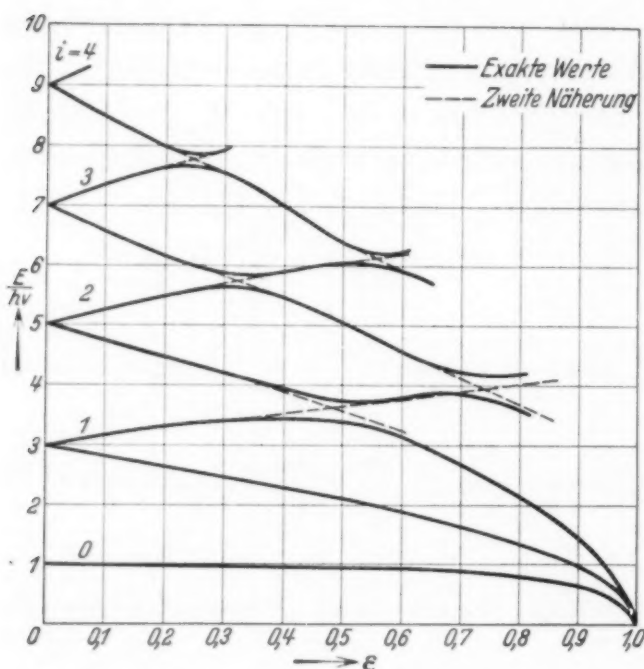


Fig. 2. Knickschwingungsstruktur des H -Termes für den Gesamtdrehimpuls $|M| = 1$ als Funktion der Wechselwirkung ε .

Um die Energiekurven für mäßig hohe Werte von ε zu korrigieren und um sie besonders für größere Werte von ε zu untersuchen, in denen (39) seine Gültigkeit verliert, wenden wir ein numerisches Verfahren an. Dieses wird uns auch Aufschluß darüber geben, wie sich die Zweige E^+ und E^- dort verhalten, wo sie sich nach der Störungsrechnung

zweiter Näherung überkreuzen sollten. Es ist hier nur möglich, den Gedanken- gang und die Resultate des Verfahrens anzugeben: Es besteht darin, daß wir das zur Säkulargleichung der Störungsenergiematrix (31) gehörige lineare Gleichungssystem unter Einsetzung der numerischen Werte für die Matrix- elemente P aufstellen. Entsprechend dem Zerfallen der Energiematrix erhalten wir für jeden Wert des Gesamtdrehimpulses M ein gesondertes unendliches lineares Gleichungssystem. Die Lösung dieses Systems geschieht in der Weise, daß wir die zugehörigen Eigenwerte und Eigenvektoren, ausgehend von den schon erhaltenen Näherungen, so wählen, daß sie das Gleichungssystem möglichst gut erfüllen. Dabei tritt ein vereinfachendes Moment ein, welches die Rechnung überhaupt erst ermöglicht, nämlich, daß es näherungsweise genügt, nur eine beschränkte Anzahl von linearen Gleichungen zu lösen. Der Einfluß weiterer Gleichungen ist gering. Das Resultat der Rechnung ist, daß dort, wo in zweiter Näherung ein Über-

schneiden von zwei Energiekurven stattfinden würde, ein gegenseitiges Ausweichen eintritt. Dieser Sachverhalt ist in Übereinstimmung mit den zitierten Überlegungen von Hund, von Neumann und Wigner; denn es existiert für $M \neq 0$ keine Symmetrieeigenschaft, die ein Überkreuzen fordern würde. Ein weiteres Resultat ist, daß die den E -Zweigen entsprechenden Kurven für $\varepsilon = 1$ gegen Null gehen. Dieser letzte Umstand, den wir ja auch von dem Falle $M = 0$ her kennen, läßt sich übrigens auch direkt an dem Differentialgleichungssystem (14) plausibel machen: Vernachlässigen wir in (14b) das Kopplungsglied $\frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi^1}{\partial \varphi}$ ¹⁾, so entsteht eine zu (17) analoge Gleichung, deren Eigenwerte in Analogie zu (32) lauten:

$$E_{2i+1, M} = \frac{2}{\alpha} \sqrt{\alpha - \sigma} (\sqrt{M^2 + 1} - M + 2i + 1). \quad (40)$$

Die Eigenwerte der Energie verschwinden also für $\sigma = \alpha$, und (40) gibt in der Umgebung $\sigma \approx \alpha$ eine asymptotische Darstellung, der dem E -Zweige entsprechenden Energiekurve.

Die so erhaltenen Kurven sind für $M = 1$ in Fig. 2 als Funktion der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung $\varepsilon = \sigma/\alpha$ im Intervall $0 \leq \varepsilon \leq 1$ aufgetragen. Die gestrichelten Teile an den Ausweichstellen verdeutlichen den Verlauf der zweiten Näherung. Ein wesentlicher Punkt, den sowohl Fig. 1 als auch Fig. 2 wiedergeben, besteht darin, daß die Aufspaltungen für nicht zu kleine Wechselwirkungen durchaus von der gleichen Größenordnung sind, wie die Differenzen der verschiedenen unaufgespaltenen Schwingungsniveaus. Analoge Kurven wie in Fig. 2, bei denen ein Ausweichen der verschiedenen Zweige stattfindet, und deren E -Zweige für $\varepsilon = 1$ gegen Null gehen, erhalten wir auch für die weiteren Fälle $M = \pm 2, \pm 3, \dots$

Wir fügen am Ende dieses Paragraphen noch eine kleine Bemerkung über den exakt behandelten Fall $M = 0$ ein, der uns als Hinweis auf die Güte unseres Approximationsverfahrens dienen kann; auch dieser Fall läßt sich mit Hilfe der Störungsrechnung behandeln. Das wichtige Resultat dabei ist, daß nach der Hauptachsentransformation (wegen der Gleichheit

¹⁾ Das ist für den Fall $\sigma \approx \alpha$ erlaubt, da (14b) dann die Bewegung in einem ganz flachen Potential $(\alpha - \sigma_2)r^2$, (14a) aber in einem stark gekrümmten Potential $(\alpha + \sigma)r^2$ darstellt; der Unterschied der zu (14a) bzw. (14b) gehörigen Eigenwerte ist dann groß, so daß die gegenseitige Störung (Kopplungsglied $\partial \psi^1 / \partial \varphi$) in (14b) weggelassen werden kann.

$P_{kk'}^{12} = P_{kk'}^{21}$) ein Zerfallen der transformierten Matrizen in zwei Untermatrizen eintritt. Dieses entspricht dem Umstand, daß die beiden Termssysteme E^+ und E^- sich nicht gegenseitig beeinflussen, sondern sich überkreuzen. Das Ergebnis der Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung in ε wird durch die gestrichelten Kurven in Fig. 1 wiedergegeben. Die Abweichung der exakten Werte von den durch die Störungsrechnung gefundenen gibt ein Maß für die Güte der Näherung und läßt den Schluß zu, daß diese für E^+ auch in den Fällen $M = \pm 1, \pm 2, \dots$ im ganzen Intervall $0 \leq \varepsilon \leq 1$ brauchbar sein wird, während sie sich für E^- nur für kleine ε bewähren wird. Dies ist auch durch das numerische Verfahren sichergestellt.

Als letzter Punkt dieses Paragraphen bleibt noch die Besprechung der Auswahlregeln, die analog wie beim zweiatomigen Molekül gefunden werden können. Es kommen einerseits die $||$ -Übergänge (Komponente der Strahlung parallel zur Molekülachse) mit $\Delta A = 0$ ($II - II$ -Übergang) und andererseits die \perp -Übergänge (Strahlung senkrecht zur Molekülachse) mit $|\Delta A| = 1$ ($II - \Sigma$ - oder $II - \Delta$ -Übergang) in Frage. Man erkennt auf Grund der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen (25), daß die Auswahlregeln für den Gesamtdrehimpuls lauten: $\Delta M = 0$, wenn es sich um einen $II - II$ -Elektronenübergang handelt, und $|\Delta M| = 1$, wenn der Elektronenübergang von einem II - zu einem Σ - oder zu einem Δ -Zustande führt. Über das Verhalten der Quantenzahl i läßt sich für kleine Werte von ε , wo insbesondere keine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung der Termniveaus stattfindet, aussagen, daß die Auswahlregel $|\Delta i| = 0, 2, 4 \dots$ Gültigkeit besitzt, wobei höhere $|\Delta i|$ -Werte mit immer geringerer Intensität auftreten¹⁾. Für große Werte der Wechselwirkung geht die Bedeutung der Quantenzahl i überhaupt verloren, und auch diese Auswahlregel verliert ihren Sinn.

§ 5. *Diskussion.* Leider liegt kein experimentelles Material vor, an dem wir *direkt* einen Vergleich unserer theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung vornehmen könnten. Wäre das der Fall, so müßte man versuchen, die gemessene Schwingungsstruktur des Moleküls z. B. bei einem $II - \Sigma$ -Übergang der Elektronen unter Berücksichtigung der Auswahlregeln in unser Schema der Fig. 1 oder 2 einzuordnen, indem darin ein passender Wert der Wechselwirkung ε aufgesucht werden müßte.

¹⁾ Vgl. G. Herzberg u. E. Teller, l. c., § 6.

Starke Serie		Schwache Serie		Unterschied der Glieder beider Serien (cm-1)
ν (cm-1)	$\Delta \nu$ (cm-1)	$\Delta \nu$ (cm-1)	$\Delta \nu$ (cm-1)	
91 870		92 330		460
93 060	1190	93 600	1270	540
94 250	1190	94 840	1240	590
95 410	1160	96 090	1250	680
96 560	1150	97 330	1240	770
		(98 630)	1300	

Indessen hat Rathenau¹⁾ Absorptionsmessungen am CO_2 ausgeführt, und unter anderem die in der Tabelle angegebenen Serien gefunden. Eine direkte Zuordnung zu unserem Schema läßt sich nicht mit Sicherheit vornehmen. Man kann aber mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich bei der starken Serie um eine Anregung einer Folge totalsymmetrischer Schwingungen des Π -Terms vom schwingungslosen Grundzustand des Σ -Terms aus handelt. Auch die zweite schwache Serie könnte man einem Übergang vom schwingungslosen Grundzustand des Σ -Terms in eine Folge totalsymmetrischer Schwingungen des Π -Terms zuordnen, nur mit dem Unterschiede, daß dabei gleichzeitig eine Knickschwingung zweifach (wegen der Auswahlregel) angeregt ist ($i = 2$), die die Differenz gegen die erste Serie ergibt. Der kleine Wert der Differenz zwischen den Serien, der dem doppelten Betrage der Knickschwingung entsprechen sollte, erklärt sich zwanglos aus unserer Theorie, wenn wir annehmen, daß das untere $i = 2$ -Knickschwingungsniveau durch die Wechselwirkung stark nach unten gedrückt ist. Es sei hier hinzugefügt, daß außer diesen beiden Serien in dem angegebenen Gebiet noch weitere, zahllose, schwache Linien aufgenommen wurden, die jedoch bis jetzt nicht eingeordnet werden konnten.

An dieser Stelle möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Born, für seine reiche, wissenschaftliche Förderung in Göttingen danken. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. E. Teller für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche Diskussionen und Ratschläge bei ihrer Durchführung.

Göttingen, Institut für theoretische Physik der Universität.

¹⁾ G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933.

Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen.

Von W. Arkadiew in Moskau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934.)

Mittels vorliegender Methode kann man auf weißem Papier die Anwesenheit eines hochfrequenten elektrischen Feldes, oder auch die Spur von einfallenden oder durchgehenden elektromagnetischen Wellen fixieren, ohne sich dabei eines Galvanometers, Thermoelements oder irgendeines mit Drähten versehenen Apparates zu bedienen. Die Methode besteht in der Anwendung einer Art Detektor in Form eines kurzen Kohärers, der mit Elektroden aus verschiedenen Metallen versehen ist. Der Kohärer liegt auf einem Papierblatt und berührt es in zwei Punkten. Das Papier ist mit einem stromempfindlichen Indikator imprägniert, der seine Farbe infolge der nach dem Einfallen der Wellen auf den Detektor auftretenden Elektrolyse verändert. Die Elektroden können auch beide aus gleichem Metall hergestellt werden, dann ist es aber notwendig, durch das Papier den Strom einer besonderen Batterie hindurchzuschicken. Ordnet man auf einem Blatt Papier eine große Zahl solcher Detektoren an, jeder ungefähr 1 cm lang, so erhält man auf dem Papier nach dem Einfallen der Wellen („Beleuchtung mit den Wellen“) die Spur vom Einfallen oder Durchgehen der Strahlen in Form von farbigen Flecken. Diese Methode ersetzt in der Optik der Hertzschen Wellen die Photographie im Gebiete des Lichtes.

1. Die empfindliche chemische Platte und ihre Anwendung. Zur Fixierung der Hochfrequenzfelder benutzt man ein mit einer 0,1- bis 1%igen Lösung von Phenolphthalein in Alkohol imprägniertes Schreibpapier, welches mit 20%iger Natriumsulfatlösung angefeuchtet ist. Zum Verhindern des Trocknens kann man der Lösung noch Glycerin hinzufügen. Das Papier legt man auf ein Haarsieb oder auf eine dünne Hartgummiplatte. Auf die Ränder des Papierblattes legt man zwei Messinglineale senkrecht zum elektrischen Vektor der Wellen (Randelektroden, Fig. 1). Man verbindet sie hintereinander mit einem Rheostaten von 1000 Ohm Widerstand und einer Gleichstromquelle von ungefähr 100 Volt Spannung. Dabei beträgt die Stromstärke in dem Papierblatt $J = 20$ bis 50 mA.

Die Kohärer stellen etwa auf Rädchen rollende Branly-Röhrchen dar, deren Drehung das Schütteln ersetzt. Sie bestehen aus Glasröhrchen von ungefähr 8 mm Länge mit einem Durchmesser von 3 mm (d , Fig. 1). Von beiden Enden der Röhre sind mittels Schellack kurze Messingelektroden in Form eines Nietes eingesetzt. Der Abstand zwischen den inneren Flächen der Niete beträgt ungefähr 2 mm. Dieser Raum ist zur Hälfte mit feinen, etwas oxydierten Messingspänen angefüllt. Die Achsen der Kohärer müssen in der Richtung des elektrischen Vektors liegen.

Läßt man die Kohärer über das Papier hin und her rücken, während es vom Strom durchflossen wird, so erhält man beim Betriebe des Vibrators auf dem Papier rote Flecken unter den Elektroden (Nietköpfen) derjenigen Kohärer, die an Stellen von genügender Intensität des elektrischen Feldes der Wellen liegen. Es ist klar, daß das Zentrum eines solchen Fleckes mit der Mitte des Kohärers nicht zusammenfällt. Hat man viele Kohärer, so ist es zweckmäßig, sie in schrägen Reihen an einem auf einem leichten Rahmen angefertigten Fadennetz anzunähen. Bei seiner Verschiebung auf dem Papier verschieben sich alle Kohärer gleichzeitig. Um die Bildung

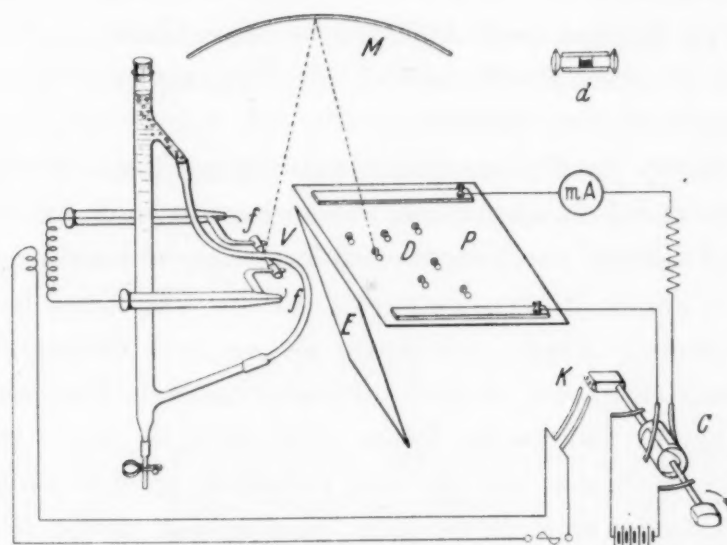


Fig. 1. Verfahren des „Photographierens“ eines Vibrators.

großer Flecken an den Randelektroden zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Gleichstrom während des Vorganges der Elektrographie zu kommutieren (Fig. 1).

Will man genaue Abbildungen nicht geradliniger Felder erhalten, so ist es notwendig, die Wellen nur während irgendeiner Richtung des Gleichstroms zu senden. Um die Abnutzung des Vibrators oder einer anderen Quelle des hochfrequenten Feldes zu verringern, empfiehlt es sich, den ihn speisenden Wechselstrom nur für einige Sekunden zu Beginn jeder Schließung des Gleichstroms einzuschalten, wozu ein besonderer, auf der Achse des Kommutators befindlicher Ausschalter dient (Fig. 1).

Die Arbeit der Kohärer hat unter den angegebenen Bedingungen folgende Eigentümlichkeit. In den gewöhnlichen Schüttelvorrichtungen der alten Radioempfänger ist die Anwendung von Kohärern höchster Empfindlichkeit möglich, deren Leitungsfähigkeit an der Grenze liegt und erst nach einer Reihe von Schlägen der Schüttelvorrichtung ver-

schwindet. Der Kohärer gibt das Signal und die Schüttelvorrichtung arbeitet so lange, bis ein labiler Zustand der Spähne eintritt, der bei der schwächsten Einwirkung der elektrischen Schwingungen verschwindet. In den vorliegenden Bedingungen wählen wir Kohärer von größerer Stabilität, damit sie bei Abwesenheit von Schwingungen durchaus keine Flecken auf dem Papier geben. Hierdurch ist die Notwendigkeit, die Späne zu oxydieren, bedingt. Der Anfangszustand solcher Kohärer ist weit von einer Labilität entfernt und daher ist ihre Empfindlichkeit niedriger als gewöhnlich.

Trotzdem gelingt es, indem man Wellen von geringer Energie benutzt, Aufnahmen zu machen und Abbildungen einer Reihe von Objekten zu bekommen, z. B. eine „Photographie“ des Beugungsspektrums der elektromagnetischen Wellen zu erhalten.

2. *Die Quellen der Wellen.* Die Vibratoren mit Funkenerregung wurden in den nachstehend beschriebenen Versuchen in drei Arten verwendet. In einem Fall bestand der Vibrator aus zwei Kegeln *V* (Fig. 1), die auf die Glashörnchen zweier Röhren aufgesetzt waren. Die Kegel hatten auf der Spitze abgerundete Köpfe, mit denen sie an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten in eine dünne, Aceton enthaltende Gummiröhre hineinsteckt waren¹⁾. Der zweite Typus stellt zwei, in einem Ebonitrahmen eingeschraubte Zylinder vor, die mit Schellack an den Enden von zwei Glasröhren befestigt sind. Alles ist in einer dritten weiten Röhre mit Petroleum untergebracht²⁾. Die dritte Art des Vibrators (nach Lebedew) bestand aus zwei Messingzylindern, die an den Enden von zwei Glasröhren auf der Achse eines parabolischen Spiegels befestigt waren. Der Vibrator und der Spiegel, die horizontal angeordnet wurden, waren in Petroleum getaucht. Die Strahlen gingen vertikal nach oben.

Die beschriebenen Vibratoren erregten Wellen von 29 bis 100 mm Länge. Sie wurden von einem kleinen Tesla-Transformator mit Serienplattenfunkenstrecke im primären Kreise gespeist, der in der Luft zwei stromzuführende Funken von je 2 bis 4 mm Länge gab.

3. *Die Aufnahmen.* 1. In Fig. 1 ist das Verfahren der Aufnahme eines Hertzschen Dipols dargestellt. Ein konkaver Spiegel *M* (Fig. 1) mit einem Krümmungshalbmesser von 25 cm und einem Durchmesser von 30 cm projiziert den Vibrator *V* auf das Papier *P*. Das optische Justieren der Achsen und das Einstellen in den Brennpunkt wurde mit Hilfe des

¹⁾ W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil, **44**, 165, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919. — ²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 46, 1913; Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.

Lichtes der stromzuführenden Funken ausgeführt. Die Entfernung VD vom Vibrator bis zu seiner Abbildung betrug 6 cm.

Der Schirm E dient zum Schutz der empfindlichen Platte P vor der unmittelbaren Wirkung der Wellen. Die Länge des Vibrators betrug 12 mm, und seine Wellenlänge ungefähr 4,5 cm. Die von den ausgestrahlten Hertzschen Wellen gegebene Abbildung des Vibrators ist in Fig. 2 durch die Flecken der Verdunklung des Papiers an den Berührungspunkten der reagierenden Detektoren angedeutet.

Aus der Beugungstheorie folgt, daß die Abbildung eines leuchtenden Punktes in der Brennebene eines astronomischen Fernrohres einen Kreis mit einer nach den Rändern zu schnell abnehmenden Helligkeit darstellt, der von einem System von viel schwächeren Beugungsringen umgeben ist. Wir wollen den Halbmesser der Objektivöffnung mit r , seine Brennweite mit f und die Wellenlänge mit λ bezeichnen. Wenn wir als Breite des Fleckes Δ den Durchmesser annehmen, an dessen Enden die Beleuchtung der Hälfte der Beleuchtung im Zentrum gleich ist ($E/E_0 = 0,5$), finden wir¹⁾, daß

$$\Delta = 1,4 \lambda \frac{f}{2r}.$$

Wir nehmen an, daß die Formel in der ersten Annäherung auch auf unseren Fall anwendbar ist. Diese Annahme fordert u. a., daß die Empfindlichkeitsschwelle der Platte $E_1 = 0,5 E_0$ ist (siehe 4.). Für die Breite der Abbildung finden wir alsdann:

$$\Delta = 1,4 \cdot 4,5 \cdot \frac{25}{30} = 5,25 \text{ cm},$$

was mit dem Versuch, Fig. 2, übereinstimmt.

2. In Fig. 3 ist ein vertikales Strahlenbündel der von einem horizontalen Hertzschen Spiegel ausgehenden elektromagnetischen Wellen dargestellt. Die Strahlen werden von der empfindlichen Platte geschnitten, die sich von der Spiegelachse in der Entfernung von 14 cm befindet.

Auf derselben Fig. 3 ist die hierbei erhaltene Aufnahme wiedergegeben. Wird auf dem Wege der Strahlen eine Paraffinlinse angebracht, so wird der Schnitt des Strahlenbündels bedeutend schmaler (Fig. 4).

3. In Fig. 5 ist die Versuchsanordnung zum Photographieren der Beugungsspektren dargestellt. Über der Linse wurde ein Beugungsgitter angeordnet, das aus Metallstreifen von 25 mm Breite bestand; die Streifen

¹⁾ F. Neumann, Vorlesungen über Optik, S. 89; N. M. Kislöw, Theorie der optischen Instrumente, S. 53. Moskau 1915.

befanden sich in einer Entfernung von 25 mm voneinander. In Fig. 5 sind die hierbei erhaltenen Punkte abgebildet, die ein Spektrum nullter Ordnung und zwei Spektren erster Ordnung darstellen. Durch die erhaltenen Punkte wurden gerade Linien gezogen; infolge einer solchen Strichelung treten die Spektren der verschiedenen Ordnungen deutlich hervor und die verschiedene Beleuchtung an den verschiedenen Stellen der Platte wird anschaulicher.

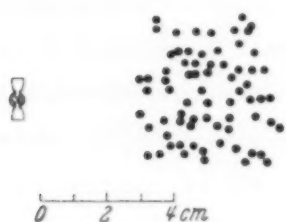


Fig. 2. Beugungsabbildung eines Vibrators.



Fig. 4. Die Verengung der Strahlen mit einer Paraffinlinse.



Fig. 3. „Beleuchtung“ der empfindlichen chemischen Platte mit den Strahlen eines Hertz'schen Spiegels.

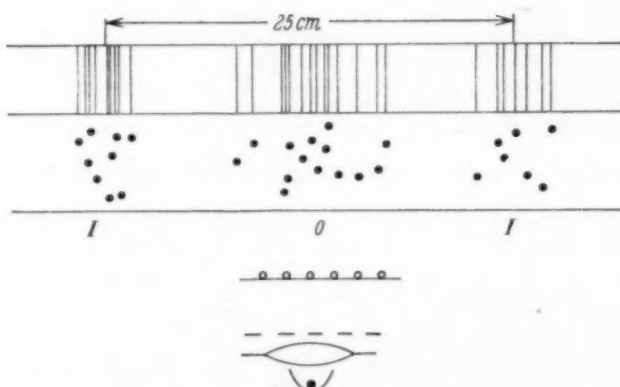


Fig. 5. Fraunhofersche Spektren von einem Beugungsgitter.

Die Entfernung 2δ zwischen den Mitten des rechten und des linken Spektrums beträgt 25 cm, die Entfernung d vom Gitter bis zur empfindlichen Platte 17,5 cm; die Periode des Gitters $a = 5,0$ cm.

$$\text{Da} \quad \lambda = a \sin \alpha = a \frac{\delta}{\sqrt{d^2 + \delta^2}},$$

so erhalten wir

$$\lambda = 2,9 \text{ cm.}$$

Für das Verhältnis der Wellenlänge zur Vibratorlänge $l = 7 \text{ mm}$ bekommen wir in diesem Falle $\lambda/l = 4,1$. Der in der Luft befindliche Vibrator hat bei so kurzen Wellen ¹⁾ das Verhältnis λ/l ungefähr $= 3$. Im gegebenen Falle ist er in Petroleum getaucht ($\varepsilon = 2$) und daher ist das Verhältnis $3\sqrt{2} \approx 4,1$.

4. Die folgenden drei Aufnahmen stellen den Schatten eines 27,5 mm breiten eisernen Streifens, der unmittelbar unter der Ebonitplatte des empfindlichen Schirmes befestigt ist, dar. In Fig. 6 ist der Schatten eines

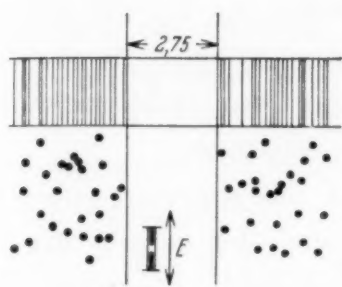


Fig. 6.

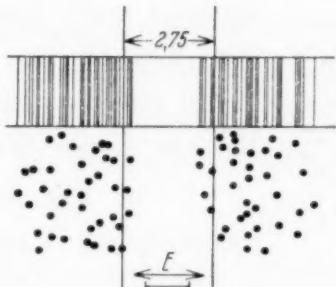


Fig. 7.

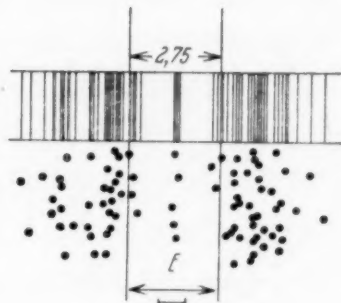


Fig. 8.

Beugungsschatten eines Metallstreifens. $\lambda = 2,9 \text{ cm}$.

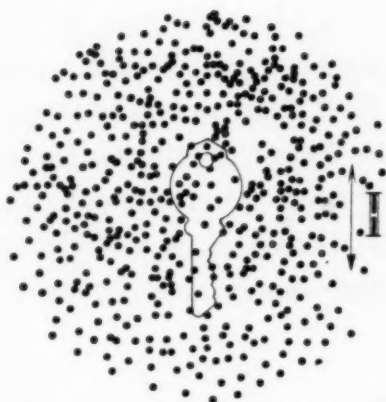


Fig. 9. Schatten eines Schlüssels.

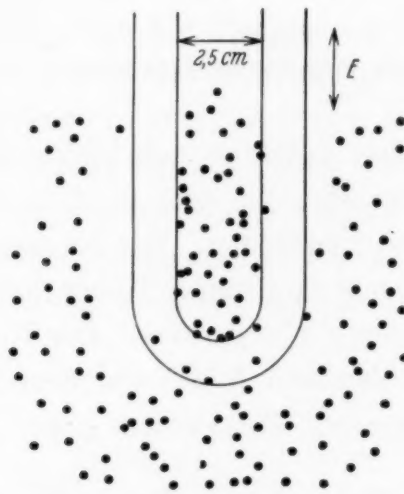


Fig. 10. Schatten eines Glasrohrs.

Streifens dargestellt, der parallel dem elektrischen Vektor der aus einem horizontalen Hertzschen Spiegel ausgehenden Wellen lag (vgl. Fig. 3). Wie wir sehen, hat der Schatten hierbei eine Breite von 30 mm.

In Fig. 7 und 8 stand der elektrische Vektor senkrecht zur Achse des Streifens. Hierbei wurde Fig. 7 mittels Detektoren von 13 mm Länge erhalten, während in Fig. 8 die Detektoren eine Länge von 8 mm hatten.

¹⁾ W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil, **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919, Tafel 1. Vgl. auch E. F. Nichols u. T. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 587, 1923.

Hierdurch wird ein feineres Bild bedingt, und es wurde daher eine Breite des Wellenschattens erhalten, die der Größe des geometrischen Schattens näher kam.

5. Der Schatten einer von unten an das Ebonit angeklebten Münze von 33 mm Durchmesser war sehr schwach. Stärker wirkt ein Schlüssel, 52 mm lang (Fig. 9).

6. In Fig. 10 ist der Schatten von einer U-förmigen, mit Wasser gefüllten Glasröhre, die an die Rückseite des empfindlichen Schirmes angelegt war, dargestellt; die Entfernung von der Quelle betrug 10 cm. In der Figur ist die Richtung des elektrischen Vektors E der Wellen angegeben.

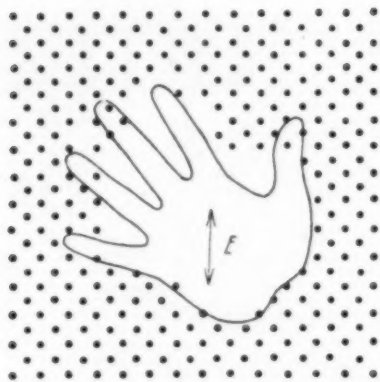


Fig. 11.

Schatten einer menschlichen Hand.

7. In Fig. 11 ist der Schatten einer menschlichen Hand, die sich unter der empfindlichen Platte befand, abgebildet. Die Wellenlänge der Hertzschen Strahlen betrug bei diesem Versuch, ebenso wie auch bei den vorhergehenden, 2,9 cm.

4. Einige theoretische Voraussetzungen der Methode.

1. Den aktiven Detektor, oder den Detektor mit Elektroden aus verschiedenen Metallen, unterscheiden wir von dem passiven Detektor, d. h. von dem Detektor mit gleichen Elektroden. Wir nehmen an, daß die Berührungsfläche der Elektroden mit dem Papier Kreise vom Radius ϱ bildet, die voneinander in der Entfernung $a \gg \varrho$ stehen. Der Widerstand des Detektors ist viel kleiner als der Widerstand R des von dem Strom durchflossenen anliegenden Teiles des Papiers. Bei kleinem ϱ ist

$$R = \frac{1}{\pi \sigma x} \lg \frac{a}{\varrho},$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit des Papiers und x seine Dicke darstellt¹⁾. Die Stromstärke in einem aktiven Detektor ist $i = e/R$, wobei e die elektromotorische Kraft seiner Elektroden bedeutet. Wir bezeichnen die elektromotorische Kraft auf den Randelektroden durch U , ihren Abstand durch l . Die in Papier zwischen zwei Punkten in der Entfernung der Kontakte eines passiven Detektors wirkende elektromotorische Kraft $U \frac{a}{l}$ muß

¹⁾ Siehe z. B. L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. II, S. 83, 1912.

größer sein, als die Polarisationspotentialdifferenz der Detektorelektroden e_p .

2. Die absolute Korngröße der nach dieser Methode hergestellten Bilder ist sehr beträchtlich; man kann für sie die Länge des Kohärrers annehmen, d. h. ungefähr 1 cm. Die relative Größe des Korns indessen, in Wellenlängen gemessen, ist viel kleiner als diejenige in gewöhnlichen photographischen Platten, wo die Kornaggregate viele Wellenlängen der erzeugenden Strahlen betragen¹⁾. D. h. daß die vorliegende Methode relativ ein größeres Auflösungsvermögen darstellt als die gewöhnliche photographische Platte. Unsere chemischen empfindlichen Platten sind in dieser Hinsicht der „kornlosen“ Schicht der Platten von Wiener und Lippmann ähnlich, die die stehenden Wellen im Innern der Schicht photographierten.

3. Der Kohärer stellt bekanntlich einen sehr empfindlichen und sehr unsicheren Detektor dar. Das ist jedoch die Eigenschaft eines einzelnen individuellen Kohärrers. Bei vorliegender Methode benutzen wir eine große Anzahl von Detektoren und veranlassen ein Kollektiv von Detektoren mehrere Male zu wirken, vielmals das Papier mit den Flecken der Detektierung bedeckend. Diese statistische Ausnutzung des Kohärrers gestattet, ihn für quantitative Beobachtungen anzuwenden. Wir bezeichnen durch s den Mittelwert der Fläche der unter dem Kontakt auf dem Papier erzeugten Flecke oder des schwarzen Kreises, welchen wir manchmal künstlich mit einem Gummistempel auf die Flecken einiger Aufnahmen drücken. Falls die Flecken sich nicht berühren, kann man die Verdunkelung des Papiers durch den Quotienten

$$q = \frac{N \cdot s}{S}$$

abschätzen, wobei N die Anzahl der Flecken auf dem Papier von der Fläche S bedeutet. Die Schwärzung der Schicht bezeichnet man durch D ; man kann sie bei kleinem q durch die Formel

$$D = \lg_{10} (1 + q) = \lg_{10} e \cdot q = 0,43 q$$

ausdrücken. Der Kohärer kommt zur Wirkung unter dem Einfluß der momentanen elektromotorischen Kraft u_0 , die wahrscheinlich von der

¹⁾ Z. B. Kapitel „Photographie“ von J. Eggert u. W. Rath in Bd. XIX des Handbuchs der Physik, herausgeg. von H. Geiger u. Karl Scheel, 1928.

Wirkungsdauer der Wellen etwas abhängt. Diese Größe u_0 ist die Empfindlichkeitsschwelle des Detektors, die für jeden Detektor bei jeder Kohärierung verschiedene Werte annimmt.

Diese Werte sind zwischen einigen u_1 und u_2 enthalten und sind dem Zufälligkeitsgesetz unterworfen; alsdann ist die Wahrscheinlichkeit des Erscheinens eines Wertes zwischen u_0 und $u_0 + du_0$

$$P_0 du_0 = f(u_0) du_0.$$

Wir bezeichnen bei der Beleuchtung der Platte E den entsprechenden Wert der Kraft mit u . Bei einer großen Anzahl von Kohärern n und deren Erregungen m ist die Zahl von kohärierenden Detektoren

$$N = nm \int_0^u P_0 du_0.$$

N und damit auch q und D sind Funktionen von u und E ; sie beginnt bei einem bestimmten Wert E_1 (Schwellenwert) zu steigen, hat zwischen bestimmtem E_a und E_b auf der Schwärzungskurve einen geradlinigen Verlauf, und wird bei einem Wert E_2 der Abszissenachse parallel. Zwischen E_a und E_b haben wir eine lineare Abhängigkeit des Zuwachses von D von der Beleuchtung E . In diesem Gebiete, das man in der Photographie als „Emulsionsbreite“ bezeichnet, erhält man die Aufnahmen mit besonders richtiger Wiedergabe des Originals. Die „Emulsionsbreite“ unserer Platten kann man durch eine Auslese von Detektoren der ungefähr gleichen Empfindlichkeitsschwelle u_0 kleiner machen; wir erhalten damit Aufnahmen mit größerem Kontrast, der bei der Fixierung von feineren Helligkeitsunterschieden nützlich sein kann.

Bei der Auslese von Kohärern von sehr verschiedenem u_0 erhalten wir eine Platte mit einer sehr weiten Empfindlichkeit, welche die Helligkeitsunterschiede in schwachen, ebenso auch diejenige in starken Feldern gleichmäßig angibt.

5. Schlußfolgerungen. Vorläufig können wir folgende Ähnlichkeits- und Verschiedenheitszüge der elektrochemischen und photographischen empfindlichen Platte feststellen.

1. Die chemisch empfindliche Platte gestattet die Fixierung solcher Erscheinungen, wie die Strahlung der elektrischen Wellen, die auf keinem anderen Wege in der Form graphischer Abbildung erfaßt werden können.

2. Sie gestattet Momentaufnahmen, d. h. sie ist fähig, außerordentlich kurzdauernde elektrische Erscheinungen zu fixieren.

3. Sie hat, wie die photographische Platte, eine Empfindlichkeitsschwelle und kann eine größere oder kleinere Emulsionsbreite haben.

4. Die absolute Korngröße ist sehr bedeutend, ungefähr 1 cm.

5. Die Korngröße stellt einen Teil der Länge der fixierten Wellen dar, daher ist die relative Genauigkeit der Aufnahmen bei der Wiedergabe der kleinen Einzelheiten, die ihren Dimensionen nach der Wellenlänge nahe liegen, bedeutend größer als die photographische.

6. Die zur Herstellung elektrischer Aufnahmen verwandte Apparatur ist sehr einfach.

Moskau, J. Cl. Maxwell-Laboratorium (Moskauer Magnetisches Laboratorium) der Universität, September 1934.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

II. Der Joule-Effekt bei Helium.

Von Witold Jacyna (Jacyno) in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934.)

Es wurden mit Hilfe der von Scheel und Heuse gemessenen c_p -Daten 1. der Joule-Effekt (μ_u) und die isothermische Änderung der inneren Energie $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right)$ bzw. die kalorische Nahwirkung c (T_v) als vorwiegend *negative* Größen berechnet, 2. die dabei gefundene μ_u -Inversionslinie *erster* Ordnung, sowie auch die μ_u -Isobaren und μ_u -Isothermen tabellarisch bzw. zeichnerisch illustriert und 3. *einige* Resultate mit den von Roebuck und Osterberg erhaltenen verglichen.

Mit dem Begriff „Joule-Effekt“ bezeichnet man gewöhnlich die Temperaturänderung, welche beim isoenergetischen Prozeß ($dU = 0$) stattfindet. Diese Größe wird, wenigstens zur Zeit, besonders im Niederdruckgebiet, dem unmittelbaren Experiment entzogen und läßt sich mit hinreichender Strenge auf Grund der direkt meßbaren Größen nur auf thermodynamischem Wege berechnen. Dies ist zuerst von Cazin¹⁾ u. a.²⁾ für Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Äther, Isopentan und andere Körper und neuerdings von Roebuck und Osterberg³⁾ für Helium in Übereinstimmung mit unseren Ansichten und Berechnungen, aber mit vom Standpunkt der alten Zustandsgleichungstheorie unvermuteten Resultaten durchgeführt.

Wir wollen uns hier mit dem *wahren* Joule-Effekt μ_u beschäftigen, welcher definitionsgemäß mit Hilfe der beiden folgenden Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} \mu_U &= \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_U \\ \text{bzw.} \quad \mu_U &= - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

bestimmbar ist.

Auf Grund des bekannten Zusammenhanges zwischen der inneren Energie U , Enthalpie J und Volumenenergie vp

$$U = J - Avp \quad (2)$$

¹⁾ M. A. Cazin, Ann. chim. phys. **19**, 5, 1870; auch Phil. Mag. **40**, 81, 197, 268, 1870. — ²⁾ Vgl. z. B. A. G. Worthing, Phys. Rev. **33**, 217, 1911; W. Seitz, Ann. d. Phys. **64**, 665, 1921; auch J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925 und besonders **64**, 287, 1930. — ³⁾ J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **45**, 332, 1934.

erhalten wir einerseits

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t - A \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t$$

oder wegen

$$\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t = - \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J$$

folgt weiter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = - \mu_J c_p - A \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t, \quad (3)$$

wobei $c_p = \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_p$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck und $\left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J = \mu_J$ den Joule-Thomson-Effekt bedeuten.

Differenziert man andererseits die Gleichung (2) nach t bei $p = \text{const}$, so folgt unmittelbar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = c_p - A \left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p \quad (4)$$

und schließlich aus (1), (3) und (4)

$$\mu_U = \frac{\mu_J c_p + A \left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t}{c_p - A \left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p} \quad (5)$$

Wenden wir nun zwecks Bestimmung des Differentialkoeffizienten $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t$ bzw. $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p$ von Volumenenergie vp , die thermodynamische Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap \{10\psi_0 - t(1 - 11e^\eta)\} \quad (6)$$

an, wobei wie früher¹⁾ $\eta = b\sqrt[4]{p\psi}$ und

$$R = 211,82, \quad a = -0,051085, \quad \psi_0 = 273,22, \quad b = -0,03685$$

ist, so erhalten wir aus (5) mit Weglassen der elementaren Umgestaltungen

$$\mu_u = A a \psi \frac{p_0}{H} \cdot \frac{1 - 11 \left(1 + \frac{5}{4} \eta \frac{t}{\psi}\right) e^\eta}{c_p - A R - A a p \left[1 - 11 \left(1 + \eta \frac{t}{\psi}\right) e^\eta\right]} \quad (7)$$

oder annäherungsweise

$$(\mu_u)_{\text{Atm.}} \simeq \frac{A a \psi}{c_v} \cdot \frac{p_0}{H} \left[1 - 11 \left(1 + \frac{5}{4} \eta \frac{t}{\psi}\right)\right] (^\circ\text{C}/\text{Atm.}) \quad (7')$$

¹⁾ Siehe die vorstehende Mitteilung I.

wobei der Faktor $\frac{p_0}{H} = 10333 \left(\frac{\text{kg/m}^2}{\text{Atm.}} \right)$ zum Zwecke des Überganges zum praktischen Maßsysteme eingeführt ist.

Die auf Grund dieser Gleichung im Gebiet der Zustände von 150 bis 500° C und etwa von 1 bis 100 Atm. berechneten Werte des Joule-Effektes sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es werden die dazugehörigen c_p -Werte des Heliums auf Grund der bekannten experimentellen Untersuchungen von Scheel und Heuse¹⁾ berechnet²⁾, indem wir den üblichen Begriff *ideales Gas* ($c_v = \text{const}$) durch die hier unentbehrliche thermodynamisch abgeleitete allgemeinere Vorstellung über das sog. Clapeyronsche System³⁾ ($c_v = f(t)$ und folglich $c_p = f_1(t)$) ersetzen.

Es ist die merkbare Divergenz $[\mu_u]_{p=0} = -\frac{10 A a \psi}{c_v}$ bei $p = 0$ durch die gemachte Vereinfachung $p_\pi/p = 0$ verursacht⁴⁾. Der Umstand, daß bei $p = 0$ $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t \right]_{p=0} = 0$ und $\left[\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_U \right]_{p=0} = 0$ ist, demgegenüber $\left[\left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_U \right]_{p=0} \neq 0$ erscheinen kann, läßt sich als Folge des Zusammenhanges

$$\left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_U = \left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_U \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_U$$

mit Rücksicht auf $U_{p=0} = F(t)$ und

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_U \right]_{p=0} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t \right]_{p=0} = - \left[\frac{p^2}{R \psi + \frac{11}{4} a t p \eta e^\eta} \right]_{p=0} = - \frac{p^2}{R \psi}$$

leicht erklären.

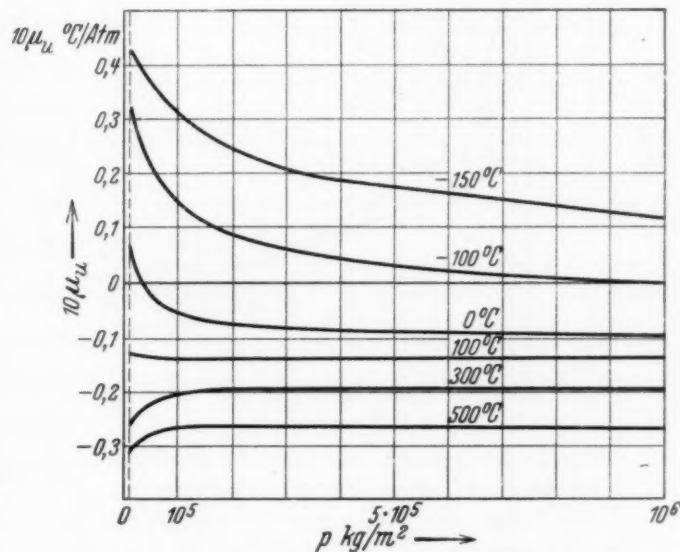
¹⁾ K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913 u. a. —

²⁾ Näheres über die Berechnung von c_p -, c_v -, α - und anderen Daten siehe spätere Mitteilung III. — ³⁾ Es ist auf Grund der Versuche von Scheel und Heuse zwischen -180 und 180°C bei etwa 1 Atm. auf Grund der linearen Interpolation $c_p = 1,2302 + 0,000071 \psi$ (cal/°C). Also erscheint c_p bei -150°C , sowie auch bei -180°C kleiner als der beim einatomigen „idealen Gas“ theoretisch geforderte Wert $(c_p)_{id}(\text{einat}) = \frac{5}{2} A R = 1,240$ (cal/°C), was sich aber in direktem Widerspruch mit dem aus der Gleichung (6) erhaltenen, sowie auch experimentell bei Helium bestätigten Verhältnis $(\partial c_p / \partial p)_t < 0$ nur insofern befindet, als wir unter der Bedingung $p = 0$ einen Übergang zu dem idealen Gas mit $c_p = (c_p)_{\text{theoretisch}} = 1,240$ verstehen wollen. Schließlich ist auch bei $p = 0$ $c_{p=0} = f(t)$, d. h. keine nur beim idealen Gas theoretisch geforderte Konstante (vgl. dazu Witold Jacyna, Acta Phys. Pol. **2**, 419, 1934; auch folgende Mitteilung III). — ⁴⁾ Vgl. frühere Mitteilung I.

Tabelle 1. Die Werte des Joule-Effektes μ_u bei Helium auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (6) bzw. (7).

$t \text{ } ^\circ\text{C}$ $p \text{ kg/m}^2$	-150	-100	-50	0	100	300	500
10^4	0,0429	0,0319	0,0189	+0,0065 ₅	-0,0113	-0,0264	(-0,0310)
10^5	0,0310	0,0143	+0,0022	-0,0057 ₅	-0,0136	-0,0203	(-0,0263 ₅)
$5 \cdot 10^5$	0,0178	+0,0032	-0,0046 ₅	-0,0086 ₅	-0,0130	-0,0196	(-0,0263)
10^6	+0,0122	-0,0002 ₅	-0,0062	-0,0091	-0,0128	-0,0195	(-0,0263)

Die Fig. 1 und 2 lassen die von Roebuck und Osterberg¹⁾ gefundene Unabhängigkeit des Joule-Effektes vom Druck nur im Hochdruckgebiet, und zwar bei nicht zu niedrigen Temperaturen leicht erklären. Dies ist aus der Fig. 1 unmittelbar ersichtlich; wir haben in der Fig. 2 dazu noch den Umfang der Versuche der genannten Autoren mit Hilfe einer punktierten Linie $R-R$ bezeichnet. Letztere liegt offenbar im Hochdruckgebiet und nähert sich dem druckneutralen Bezirk, wobei sich die sämtlichen Isobaren schneiden (etwa bei 130°C , Fig. 2)²⁾. Man kann dies vielleicht als eine Zufälligkeit betrachten, oder aber vielmehr als eine Bestätigung der von Roebuck und Osterberg einerseits und von uns andererseits durchgeführten Berechnungen.

Fig. 1. Die Isothermen des Joule-Effektes (μ_u) im Anwendungsbereich der Gleichung (7).

Ferner weist die Tabelle 1, sowie auch deren graphische Darstellung (Fig. 1 und 2) ausdrücklich auf die Existenz einer Reihe von Inversionszuständen (Fig. 3) hin, wobei der Joule-Effekt den Nullwert annimmt, d. h.

$$\mu_u = 0 \quad (8)$$

¹⁾ l. c.; auch Phys. Rev. **43**, 60, 1933. — ²⁾ Es ist der Verlauf der $R-R$ -Linie oberhalb 200°C durchaus zweifelhaft, weil er von Roebuck und Osterberg unter der Voraussetzung, daß μ_J vom Druck nicht abhängt, berechnet ist. Ebenfalls ist auch die Gleichung (7') für extreme Drücke ($p < 1 \text{ Atm.}$) und Temperaturen ($t > 300^\circ \text{C}$) kaum brauchbar.

ist. Die negativen Werte des Joule-Effektes treten oberhalb der Inversionslinie auf (Fig. 3), notwendigerweise in dem Gebiet der Zustände, wo

$$1 - 11 \left(1 + \frac{5}{4} \eta \frac{t}{\psi} \right) e^\eta > 0 \quad (8^1)$$

ist, weil der Nenner auf der rechten Seite der Gleichung (7), wenigstens in deren Anwendungsbereich, stets positiv und die Konstante a negativ ist.

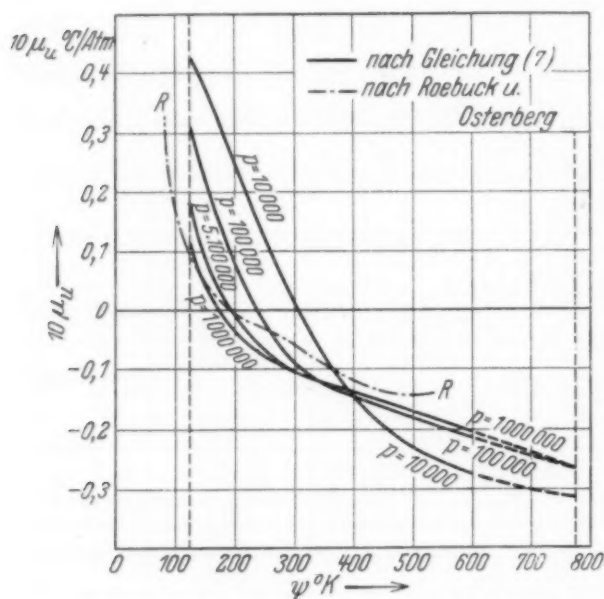


Fig. 2. Die Isobaren des Joule-Effektes (μ_u) im Anwendungsbereich der Gleichung (7). Das Gebiet der Versuche von Roebuck und Osterberg (Linie R—R).

Ordnung) lassen sich auf Grund der Gleichung (8) berechnen. Man erhält nämlich aus (8) und (7) mit $\eta = b \sqrt[4]{p\psi} = -0,000685 \sqrt[4]{p\psi}$ für Inversionszustände

$$e^{0,000685 \sqrt[4]{p\psi}} + 0,00942 t - 11 = 0 \quad (9)$$

eine Gleichung, von welcher einige angenäherte Lösungssysteme in der Tabelle 2 gegeben sind.

Tabelle 2.

Joule-Effekt bei Helium. Die Inversionszustände erster Ordnung auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (6) bzw. (9).

p kg/m ²	(0)	(1)	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	$5 \cdot 10^5$	10^6
ψ° abs.	(∞)	(1203)	307	255	242	189	173

¹⁾ l. c.; auch Phys. Rev. 43, 60, 1933.

Die negativen μ_u -Werte — auch wenn sie vom Standpunkte der van der Waals'schen Theorie unhaltbar erscheinen — finden im Hochdruckgebiet bei nicht zu niedrigen Temperaturen ($t > -73^\circ \text{C}$) statt, in vollständiger Übereinstimmung mit unseren Ansichten, sowie auch mit den Berechnungen von Roebuck und Osterberg¹⁾, die auf anderem Wege, auf Grund der experimentell bestimmten μ_J -Daten, durchgeführt wurden.

Die Parameterwerte auf der μ_u -Inversionslinie (erster

Die isothermische Änderung der inneren Energie des Heliums ist mit Hilfe des Differentialkoeffizienten

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t &= A \left[\psi \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p \right] = c(\Gamma_v) + \Gamma_v \\ &= \frac{A a p^2 \cdot \left\{ 1 - 11 \left(1 + \frac{5}{4} \eta \frac{t}{\psi} \right) e^\eta \right\}}{R + \frac{11}{4} a p \frac{t}{\psi} \eta e^\eta} \simeq \frac{\mu_u c_v}{R \psi} p^2 \left(\frac{\text{cal}}{\text{m}^3} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

bestimmbar. Dabei bezeichnen wir die isothermische Änderung der inneren Energie, welche infolge der Änderung der inneren Konstitution der Körper stattfindet,

$$c(\Gamma_v) + \Gamma_v = c(\Gamma) + \Gamma,$$

wobei

$$c(\Gamma) = A p_{t=0} \int_0^\psi \left(\frac{\partial \beta}{\partial \psi} \right)_v d\psi = \int_0^\psi \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t d\psi$$

und

$$\Gamma = -A p_{\psi=0}$$

ist¹⁾ und $C(\Gamma_v)$ bzw. Γ_v die „Nah“- bzw. „Fernwirkung“ bedeutet. Also muß bei der isothermischen Ausdehnung des Heliums im Temperaturgebiet, welches oberhalb der Inversionslinie liegt (Fig. 3 und Tabelle 2), im Gegensatz zu der van der Waalschen Theorie eine *Verminderung* der inneren Energie auftreten. Dies läßt sich aus der Gleichung (10) mit Rücksicht auf (8¹⁾) ersehen.

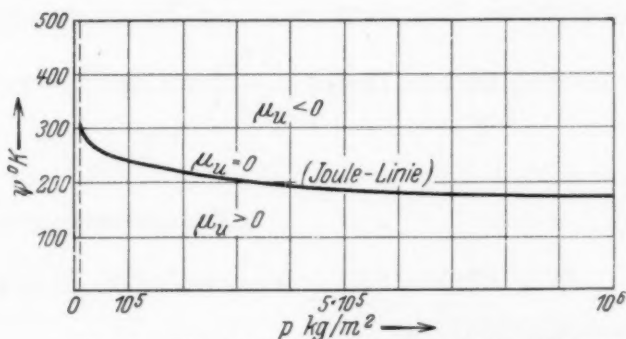


Fig. 3. Die Inversionslinie des Joule-Effektes im Anwendungsbereich der Gleichung (7).

Freilich ist das Zusammenfallen von $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ - und μ_u -Nullwerten auf Grund der betrachteten vereinfachten Zustandsgleichung nur unter der Bedingung $p \neq 0$ notwendig. Offenbar ist die merkliche Divergenz zwischen den μ_J - bzw. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ - und μ_u -Werten auf der Nulldruckisobare $p = 0$ durch die vereinfachende unter dem von Null verschiedenen Druck geltende Voraussetzung $\left(\frac{p_\pi}{p}\right) = 0$ bedingt.

¹⁾ W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924.

Tabelle 3. Der isothermische Volumenkoeffizient der inneren Energie $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ in (kcal/m³) gemäß der Gleichung (6) bzw. (10), berechnet mit

$$\text{Hilfe der Gleichung } \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \simeq 36,6 \frac{p^2 (\text{Atm.})}{\psi} (\mu_u)_{\text{Atm.}}$$

$t^\circ \text{C}$ $p_{\text{Atm.}}$	-150	-100	-50	0	100	300	500
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,0128	0,0068	0,0031	0,0009	- 0,0011	- 0,0017	- 0,0015
10	0,921	0,302	0,033	- 0,077	- 0,133 ₅	- 0,129 ₅	- 0,125
50	13,20	1,69	- 1,89	- 2,90	- 3,19	- 3,13	- 3,11
100	36,30	- 0,635	- 10,15	- 12,20	- 12,55	- 12,45	- 12,45

Die in der Tabelle 3 enthaltenen $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ -Werte weisen darauf hin, daß für hinreichend hohe Drücke ($10 \text{ Atm.} \leq p \leq 100 \text{ Atm.}$) und Temperaturen ($300^\circ \text{ abs.} \leq \psi < 800^\circ \text{ abs.}$) für die Größe $c(\Gamma_v)$ bzw. eine einfache Näherungsformel, nämlich

$$c(\Gamma_v) \simeq -0,00125 p^2 \quad (11)$$

gilt, weil im Gaszustand $\Gamma_v \simeq 0$ ist. Freilich muß die Formel (11) bei niedrigeren Temperaturen und Drucken sogar ihre qualitative Bedeutung verlieren, weil die Größe $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ auf der Inversionslinie das Vorzeichen ändert.

Zusammenfassung.

Wir können die obenerwähnten Betrachtungen in folgender Weise zusammenfassen:

1. Praktisch bei grober Behandlungsweise konvergiert, wenigstens im normalen Temperaturbereich der Joule-Effekt $\mu_u = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U$ des Heliums zu dem Werte Null.

2. Es gibt für He im Zustandsgebiet von -150 bis 500°C und von 0 bis 100 kg/cm^2 bei jedem Druck eine Temperatur, bei der das Joule-Gesetz sich vollständig erfüllt. (Inversionslinie erster Ordnung, Joule-Linie bzw. Linie mit $\mu_u = 0$).

3. Bei nicht zu niedrigem Druck ($p > 15 \text{ Atm.}$) und Temperatur ($t > -73^\circ \text{C}$) erscheint der Joule-Effekt des Heliums negativ und nimmt, der absoluten Größe nach, mit zunehmender Temperatur stets zu.

4. Im Gegensatz zu der van der Waalsschen Theorie ist auch die isothermische Änderung (spezifische) der inneren Energie $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ bei nicht zu niedrigen Temperaturen eine wesentlich negative Größe.

5. Ebenfalls findet die Druckabhängigkeit bei dem Joule-Effekt, wie beim Joule-Thomson-Effekt, besonders im Niederdruckgebiet bei nicht zu hohen Temperaturen statt.

6. Es scheint, daß der auf Grund der von Roebuck und Osterberg durchgeführten Berechnungen (unter Voraussetzung, daß der Joule-Thomson-Effekt μ_J vom Druck unabhängig ist) schon bei 200° C vermutete μ_u -Extremwert (μ_u -Minimum) — falls er überhaupt vorhanden ist — bei höherer Temperatur auftritt.

Leningrad, August 1934.

Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt¹⁾.

Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems.

Von **Rudolf Schulze** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1934.)

Durch lichtelektrische Untersuchung der Elemente von sechs senkrechten und einer großen waagerechten Reihe des periodischen Systems unter vollständig gleichgearteten Begleitumständen gelang es, einen Parallelgang der langwelligen Grenze mit den aus den Seriengrenzen der freien Atome gewonnenen Ionisierungsarbeiten aufzufinden und für die Quantenausbeute festzustellen, daß sie in den Verwandtschaftsgruppen des periodischen Systems denselben Wert besitzt, von Gruppe zu Gruppe aber um mehrere Größenordnungen (10^{-1} bis 10^{-8}) verschieden ist. — Als Definition der langwelligen Grenze wurde gewählt: die Wellenlänge, die bei einer auffallenden Lichtenergie von 10 erg/sec einen Elektronenstrom von $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. gerade nicht mehr erzeugt.

Einleitung. Die lichtelektrischen Untersuchungen der Isolatoren und Halbleiter können nach dem heutigen Stand der Wissenschaft im Gebiete der langen Wellen in ihren Grundzügen als nahezu abgeschlossen angesprochen werden. Im Gegensatz dazu steht der experimentelle Befund an den Leitern, für die bisher nur Einzeluntersuchungen vorliegen. Während an ihnen äußere Einflüsse, wie Gasgehalt, Dicke, Lagerung des zu untersuchenden Materials, Einfluß der Unterlagematerialien auf das lichtelektrisch wirksame Metall, schon weitgehend geklärt werden konnten, fehlen bisher eingehende Untersuchungen über die Art der lichtelektrischen Elektronenablösung vollständig.

Ein Analogieschluß von den lichtelektrischen Erscheinungen bei kürzeren Wellen zu denen bei längeren Wellen ist wegen des in diesem Spektralgebiet auftretenden komplizierten und vorläufig noch ungeklärten Einflusses der Kristallstruktur nicht möglich. Somit können nicht einmal Anhaltspunkte für ein Verständnis des lichtelektrischen Auslösungsvorganges in Leitern gegeben werden.

Eine Untersuchung des inneren lichtelektrischen Effektes, die ja wegen ihrer Abstrahierbarkeit von Nebenerscheinungen immer das klarste Bild erlangen läßt, stößt bei den Leitern wegen ihres geringen Ohmschen Wider-

¹⁾ Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Strahlenforschung (Direktor Prof. W. Friedrich) als physikalische Grundlage zur Schaffung einer medizinisch-biologischen Lichtmeßmethode entwickelt. (Im Auszug vorgetragen zum Deutschen Physikertag in Bad Pyrmont, September 1934.)

standes auf große Schwierigkeiten [s. R. Schulze¹⁾]. Obgleich deshalb der Verfasser auch diesen Weg weiterhin durch Untersuchungen an dünnen frei schwebenden Metallfolien beschreitet, glaubte er doch, zunächst mit einer exakten Untersuchung der äußeren lichtelektrischen Erscheinungen schneller zum Ziele zu kommen.

Der brauchbarste Weg, den Einfluß spezifischer Materialeigenschaften auf den äußeren Effekt kennenzulernen, scheint in der Reihenuntersuchung einer sehr großen Zahl von Leitern zu liegen, deren sonstige physikalischen Eigenschaften bekannt sind. Eine Zusammenstellung der in der umfangreichen Literatur verstreuten Ergebnisse als Grundlage zu nehmen, erscheint aussichtslos, da sie sich einmal oft widersprechen und zum anderen eine kritische Würdigung der Versuche nicht gestatten.

Zieht man z. B. die langwellige Begrenzung des lichtelektrischen Ansprechens eines Metalles in die nähere Betrachtung, so erkennt man, daß eine nachträgliche Feststellung der Größe des Gasgehaltes der Metalle wie der Art des Unterlagematerials unmöglich erscheint. Der unterschiedliche Gasgehalt der Metalle bei den einzelnen Untersuchungen kann die Lage der langwelligen Grenze ebenso sehr weitgehend ($50 \text{ m}\mu$) verschieben, wie die Art des Unterlagematerials, das von den einzelnen Experimentatoren zur guten elektrischen Elektronennachlieferung unter das zu untersuchende Material in die Photozelle eingebracht wurde.

Außerdem kann nachträglich kaum noch festgestellt werden, inwieweit Fehlergebnisse, hervorgerufen durch Verwendung unzureichender optischer Apparaturen (einfache Monochromatoren mit Streulichtemission), vorliegen. Ein weiterer Grund für die geringe Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen verschiedener Herkunft liegt in der Unterschiedlichkeit der Meßapparaturen begründet. Die lichtelektrische Elektronenemission nimmt nach den längeren Wellen zu asymptotisch ab. Eine elektrische Meßapparatur mit höherer Stromempfindlichkeit wird deshalb die langwellige Grenze immer bei längeren Wellen (kleineren Strömen) ergeben als eine weniger empfindliche, da die langwellige Grenze nach ihrer Definition dort liegt, wo die Meßapparatur keinen Strom mehr mißt. Außerdem ist die Größe der auf fallenden Lichtenergie meist nicht beachtet worden, was zur Folge hatte, daß Versuchsreihen selbst mit gleich empfindlicher Meßanordnung bei sehr lichtstarker Optik höhere Werte für die langwellige Grenze ergaben als bei lichtschwächerer. Eine nachträgliche Feststellung der angewandten Meßempfindlichkeit wie der Größe der Lichtenergien ist unmöglich. Aus

¹⁾ Rudolf Schulze, Phys. ZS. **34**, 381, 1933.

diesem Grunde wurde der Vorsatz gefaßt, möglichst viel Metalle unter vollständig gleichen Bedingungen zu untersuchen. Es erschien uns dazu zweckmäßig, die Prüfung der Metalle in Anlehnung an ihre Stellung im periodischen System durchzuführen, da in diesem die Eigenschaften der Elemente am besten erforscht und am besten vergleichbar sind. Außerdem ist im periodischen System der Gang dieser Eigenschaften genau bekannt.

Zielsetzung. Die Untersuchung sollte sich auf die Messung der langwelligen Grenze und die Bestimmung der Quantenausbeute beschränken. Aus der Lage der langwelligen Grenze in Abhängigkeit von anderen Materialkonstanten wird man auf die Art der Ablösung und die Herkunft der Elektronen schließen können. Ebenso wird die Art des Anstieges mit der Wellenlänge und die Größe der Quantenausbeute auf den Einfluß bis jetzt noch nicht in die Betrachtung gezogener Materialeigenschaften hinweisen.

Art der Meßmethode. Die Bestimmung der langwelligen Grenze des äußeren lichtelektrischen Effektes ist prinzipiell auf dreierlei Weise möglich. Einmal können die Höchstenergien der ausgelösten Elektronen im zentralen Felde bestimmt, mit ihnen die Einsteinsche Gerade gezeichnet und daraus die langwellige Grenze entnommen werden. Dabei muß die Kontaktpotentialdifferenz genau bekannt sein. Eine andere von DuBridge¹⁾ angegebene Methode beruht auf der Aufnahme des Elektronenstromes bei einer bestimmten Wellenlänge und unter Veränderung der Temperatur. Die Berechnung der langwelligen Grenze geschieht auf Grund der Fowlerschen²⁾ Theorie. Eine weitere Art der Grenzwellenlängenbestimmung beschränkt sich auf die Messung der austretenden Elektronenmenge pro eingestrahelter Energie und nennt die Wellenlänge die langwellige Grenze, an der gerade kein Elektronenstrom mehr meßbar ist. Die Größe der langwelligen Grenze für den absoluten Nullpunkt ist dann wiederum nach Fowlers²⁾ ebenso nach Suhrmanns³⁾ theoretischen Ansätzen leicht zu berechnen.

Hier wurde der letzte Weg gewählt, weil er der Verwendung des äußeren lichtelektrischen Effektes in der Praxis am nächsten kommt und fast unabhängig von auftretenden Kontaktpotentialen ist. Außerdem scheint er für so umfangreiche Versuche wie die vorliegenden der einfachste zu sein, da bei den seltenen und schwerschmelzenden Elementen des periodischen Systems eine besondere Formgebung (Kugel im zentralen Felde) auf Schwierigkeiten stoßen würde.

¹⁾ L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **39**, 108, 1932. — ²⁾ R. H. Fowler, ebenda **38**, 45, 1931. — ³⁾ R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929.

Definition der langwelligen Grenze. Das Aufsuchen der Wellenlänge, die gerade keinen lichtelektrischen Strom erzeugt, verlangt für vergleichende Messungen, bei denen die Ausbeute innerhalb von sieben Größenordnungen schwankt, eine schärfere Festlegung des Begriffes der langwelligen Grenze, besonders da es nach Ansicht Suhrmanns¹⁾ eine absolute Grenzwellenlänge nicht gibt. Es genügt nicht die Bestimmung eines kleinsten Stromes, der durch die Empfindlichkeit der Meßapparatur bedingt ist, sondern auch die zur Erzeugung dieses Stromes benutzte Lichtenergie muß genau definiert sein, weil sonst die Vergleichbarkeit der Messungen nicht gegeben ist²⁾. In dieser Arbeit wurde, bestimmt durch die Empfindlichkeit der Apparaturen, als langwellige Grenze bezeichnet: *die Wellenlänge, die bei einer auffallenden Lichtenergie von 10 erg/sec einen Elektronenstrom von $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. gerade nicht mehr erzeugt.*

Meßapparaturen. Die Art der Bestimmung der langwelligen Grenze fordert eine besonders linienreiche, lichtstarke und streulichtfreie optische Apparatur.

Der *Linienreichtum* konnte leicht durch Anwendung von Quarzquecksilber-, Quarzcadmium- und Gehlhoff-Bandlampen erlangt werden. Außer dem kontinuierlichen Spektrum der Gehlhoff-Lampe standen so die Linien: 229, 235, 240, 248, 254, 257, 265, 268, 276, 280, 288, 289, 297, 298, 302, 313, 324, 334, 365, 408, 436, 492, 546, 578, 613, 623 m μ zur Verfügung. Der Zusatz einer luftgekühlten Funkenstrecke (Zinkelektroden: 203, 206, 210, 214 m μ ; Cadmiumelektroden: 214, 219, 226, 232, 257, 275 m μ) vermehrte die Linienzahl nach den kurzen Wellen zu.

Die besondere *Lichtstärke* ließ sich durch Wahl eines besonders großen Monochromators mit doppelter Zerlegung nach van Cittert erzielen. Fig. 1 gibt seinen Aufbau wieder, die Linsen- und Prismenhöhe betrug 8 cm, die Appertur 1 : 3,5, die Lichtenergie am hinteren Spalt (variierend mit der eingestellten Wellenlänge) 10 bis 500 erg/sec.

Die *Streulichtfreiheit* und die Reinheit in der Zerlegung, die durch den Aufbau des verwandten Doppelmonochromators garantiert ist, wurde durch Reihen von Spektrographenaufnahmen geprüft. Für die Bestimmung der Quantenausbeute erhielt die Apparatur ein Bolometer und eine auf dieses geeichte Photozelle. Ein rechtwinkliges schwenkbares Quarzprisma gestattete, ohne die Optik zu verändern, abwechselnd Bolometer, Eichphotozelle und zu untersuchende Substanz in den Lichtweg zu bringen (Fig. 1).

¹⁾ R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922. — ²⁾ Siehe S. 213.

Um die Lichtenergie zur Bestimmung der Quantenausbeute in erg/sec ausdrücken zu können, wurde das Bolometer an eine Hefnerkerzenapparatur angeschlossen.

Für die Messung des lichtelektrisch ausgelösten Elektronenstromes kam ein Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann mit zuschaltbaren quarz-isolierten Kapazitäten (50 bis 1000 cm) und Hochohm-Widerständen (bis $0,8 \cdot 10^{-12}$ Ohm) nach Krüger in Anwendung.

Behandlung der Elemente. Vergleichbare Resultate sind erfahrungsgemäß nur bei Verwendung chemisch reiner und gasfreier Elemente zu

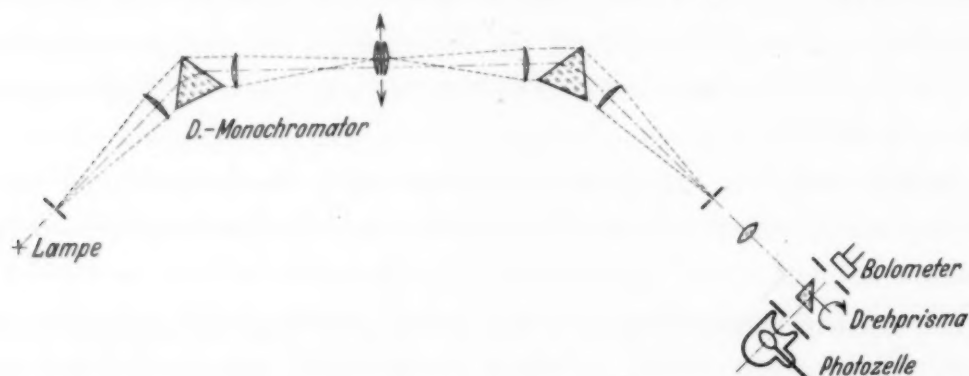


Fig. 1.

Doppelmonochromator nach van Cittert, der durch seine große Apertur (1:3,5) und seine Prismenhöhe (8 cm) für genügende Lichtstärke und durch seine doppelte Zerlegung für Streulichtfreiheit bürgte. Das Drehprisma gestattete, ohne die Optik zu verändern, abwechselnd Bolometer, Eichphotozelle und zu untersuchendes Element zu belichten.

erwarten. Die Forderung nach chemischer Reinheit konnte leicht durch Wahl einwandfreier Bezugsquellen erzielt werden. Die absolute Gasfreiheit, die wegen des bekannten Einflusses geringster Gasspuren auf die Lage der langwelligen Grenze gefordert werden mußte, ließ sich erst nach längerer Entwicklungsarbeit erreichen. Hier soll nur über die Ergebnisse berichtet werden. Da vom Zellkörper, in dem die Elemente zur Messung gebracht werden müssen, vor allem äußerste Sauberkeit zu fordern ist, soll dessen Aufbau zunächst beschrieben werden. Als Material wurde wegen seiner einfachen Verarbeitungsmöglichkeit Glas gewählt. Erfahrungen, die in der Glasbehandlung bei der Herstellung von Röntgenröhren, Verstärker- röhren und technischer Photozellen gemacht wurden, lehren, daß absolute Reinheit eines Glaszellkörpers nur durch Ausheizen (zur Entfernung von Gas- und Wasserresten) erlangt werden kann. Ein einwandfreies Ausheizen des gesamten Körpers, das bei mindestens 300°C zu geschehen hat, gelingt aber nur, wenn dieser aus einem Stück besteht. Zuführungen zu dem zu untersuchenden Metall wie zu dem Elektronenauffänger (Anode)

müssen, ebenso wie das Fenster zum Einlassen des Lichtes, fest mit der Zelle verblasen sein.

Das Glas als Zellenmaterial muß folgende Eigenschaften besitzen:

1. Gute glastechnische Verarbeitbarkeit, a) leichtes Einschmelzen von metallischen Durchführungen, b) leichtes Verblasen mit dem ultraviolett-durchlässigen Glasfenster.

2. Hohe elektrische Isolation zur elektrischen Isolierung von Element gegen Anode.

3. Hohe Temperaturbeständigkeit zur Ausheizung bei 300°C . Besonders darf das Glas dabei nichts ausschwitzen, was den lichtelektrischen Effekt des auflagernden Elementes beeinflussen könnte.

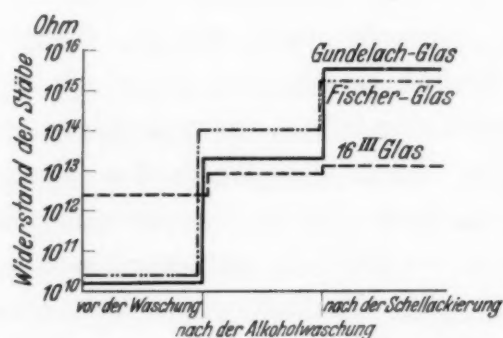


Fig. 2.

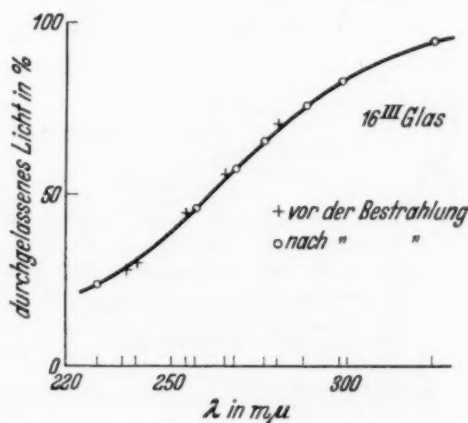


Fig. 3.

Fig. 2. Diese Kurven sollen ebenso wie die in Fig. 3 ein Beispiel für die eingehenden Glasuntersuchungen geben. Sie zeigen, daß das Gundelach-Glas hinsichtlich der el. Isolation für den Bau von Photozellen gut geeignet ist. Seine große chemische Beständigkeit und seine gute glastechnische Verarbeitbarkeit waren vorher geprüft worden.

Fig. 3. Beispiel für die Glasuntersuchungen. Das 16^{III}-Glas von Schott und Gen. zeigt außer hoher Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht auch größte Konstanz dieser Durchlässigkeit bei Lagerung und Bestrahlung. Über den Gang der Untersuchungen siehe: W. Friedrich und R. Schultze, Strahlentherapie 50, 369, 1934.

Als ein Glas, das die genannten Eigenschaften besitzt, wurde das Gundelach-Glas erkannt und kam bei allen Versuchen zur Anwendung. Einen Teil der Untersuchung erläutert Fig. 2.

Andere Bedingungen mußte das „Fenster“-Glas erfüllen. Es mußte besitzen:

1. Hohe Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht, da die langwelligen Grenzen der Mehrzahl der Elemente unter $300\text{ m}\mu$, der Durchlässigkeitsgrenze des Gundelach-Glases, zu erwarten waren.

2. Konstanz dieser Durchlässigkeit a) bei langer Lagerung und b) bei starker Belichtung mit ultraviolettem Licht.

Auf Grund der dahingehenden Versuchsreihen (Fig. 3) scheint das 16^{III} Glas von Schott und Genossen (Ein-Streifen-Thermometerglas) diese Bedingungen zu erfüllen und, da es sich außerdem mit dem Gundelach-Glas des Zellkörpers außerordentlich gut verblasen läßt, wurde es auch bei unseren Versuchen verwendet. Als Fensterform kam die in Fig. 4 ersichtliche zur Anwendung. Diese Fig. 4 zeigt auch die Formgebung für die übrige Zelle. Durch den fast vollständigen metallischen Belag der Zellwände konnte jede störende Raumladung während der Messung vermieden werden.

Da die Elemente wegen ihrer weit über dem Glasschmelzpunkt liegenden Verdampfungstemperatur nicht auf dem Zellenmaterial geschmolzen werden konnten, war die Anode als Glühspirale (Wolfram) ausgebildet.

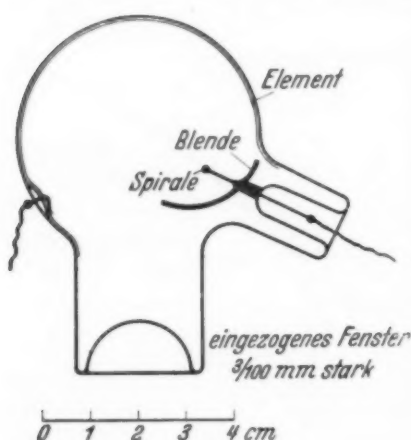


Fig. 4.

Form der Photozelle, wie sie bei allen Versuchen angewendet wurde.

Die Stromzuführung übernahmen im Vakuum geschmolzene Nickeldrähte. Die Beibehaltung beider Materialien durch alle Versuche sicherte einen weniger komplizierten Einfluß des Kontaktpotentials auf die Versuchsergebnisse, obwohl dieses an sich schon durch die Wahl der Untersuchungsmethode (hohe beschleunigende Spannung: — 100 Volt) auf den Versuchsgang fast ohne Einfluß war. Von einer leitenden Unterlage für die Elemente in der Zelle — z. B. Silber — wurde wegen des noch unbekannten Einflusses der Unterlagemetalte auf die Lage der langwelligen Grenze der aufgetragenen Stoffe abgesehen. Die Elemente wurden so dick aufgedampft, daß ihre Leitfähigkeit gesichert schien. Die Versuche bestätigten diese Annahme.

Als weitere Forderung tritt eine außerordentlich sauber arbeitende Pumpanlage hinzu. Es wurde eine Vakuumapparatur entwickelt, für die folgende Gesichtspunkte maßgebend waren:

Als weitere Forderung tritt eine außerordentlich sauber arbeitende Pumpanlage hinzu. Es wurde eine Vakuumapparatur entwickelt, für die folgende Gesichtspunkte maßgebend waren:

1. Ausschluß jedweden Hahnes zur Vermeidung von Fettdämpfen und zur Ermöglichung einer Ausheizung der Pumpapparatur selbst.
2. Hohe Pumpgeschwindigkeit.

Fig. 5 zeigt die Lösung dieser Aufgabe durch Wahl lediglich eines Quecksilberverschlusses und großer Rohrweiten (25 und 30 mm Durchmesser) zwischen dreistufiger Diffusionspumpe und Zellenrechen. Zum Ausheizen standen zwei elektrische Cekastrahtöfen von 50 cm Höhe und 35 cm Durchmesser zur Verfügung, mit denen Temperaturen bis zu 800° C erreicht werden konnten.

Über die Behandlung der Elemente ist folgendes zu sagen: Die Entgasung kann nach den Erfahrungen der Metallforschung nur durch sehr starkes Erhitzen und Schmelzen der Elemente im Vakuum durchgeführt werden. Die Hauptgasabgabe beginnt dabei erst ungefähr 30° unter dem Schmelzpunkt einzusetzen. Die Untersuchung der Elemente konnte deshalb von vornherein nur dann erfolgreich sein, wenn sämtliche Elemente vor ihrer Untersuchung einmal im Hochvakuum geschmolzen worden waren.

Da alle Elemente fast sofort nach Erreichen ihrer Schmelztemperatur in das Vakuum verdampfen und dadurch die spätere Rückgewinnung für die Untersuchung fast unmöglich gemacht wird, wurde ein Weg gesucht, der es gestattete, die Entgasung mit dem Vorgang des Einbringens in die Zelle zu verbinden. Dieser wurde in der Verdampfung

[siehe Suhrmann¹⁾] der Elemente direkt innerhalb des Zellkörpers in Wolframspiralen gefunden. (Lagerung des Elementes in der Zelle siehe Fig. 4.) Eine Kathodenzerstäubung kam wegen der dabei notwendigen Anwesenheit von Gasen nicht in Frage. Für die hochschmelzenden Elemente wurden Wolframdrähte bis zu 0,6 mm Durchmesser bei 30 Amp. Heizstrom verwendet.

Die dabei auftretenden Temperaturen betrugen maximal 2000° , lagen also weit unter der Verdampfungsgrenze des Wolframs.

Zur Klärung des Wesens des Gaseinflusses auf die Lage der langwelligen Grenze liegen Spezialuntersuchungen vor. Besonders sind die von Suhrmann¹⁾ und Du Bridge²⁾ zu erwähnen. Beide Verfasser prüften den Gang der langwelligen Grenze mit der Entgasung, indem sie unter ganz besonderen Maßregeln die zu untersuchenden Metalle vorbehandelten und in die Untersuchungszelle einbrachten. Suhrmann erhielt dabei für völlig entgastetes Silber als langwellige Grenze $\lambda_0 = 256 \text{ m}\mu$, Du Bridge für Platin $\lambda_0 = 190 \text{ m}\mu$.

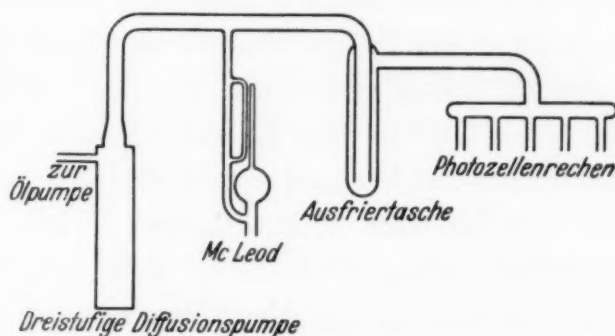


Fig. 5.

Vakuumapparatur; durch Ausschluß jeder Fettdampfquelle, Wahl großer Rohrweiten wie einer großen Diffusionspumpe war für Reinheit, Ausheizbarkeit und hohe Pumpgeschwindigkeit der Apparatur Vorsorge getragen.

¹⁾ R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932. —

²⁾ A. L. Hughes-Du Bridge, Photoelectric Phenomena 1932.

Zur Prüfung, ob unsere Verdampfungstemperatur gasfreie Elemente lieferte, wurden zunächst laufend Cu, Ag und Au-Zellen, später auch Pt-Zellen hergestellt und auf ihre spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes geprüft. Es entwickelte sich daraus folgender Herstellungsprozeß: Nach Anblasen des Zellkörpers an die Vakuumapparatur wurde diese bis $1 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilbersäule ausgepumpt (flüssige Luft an der Ausfrierfalle) und 4 Stunden unter Weiterpumpen bei 300°C zur Entfernung von Gas und Wasserresten ausgeheizt. Daraufhin wurde die Glühspirale mit dem darin befindlichen Element angeheizt und $1/2$ Stunde knapp unter dem Schmelzpunkt des Elementes gehalten. Wenn angenommen werden konnte, daß alles Gas aus dem Element ausgetrieben war, wurde die Temperatur des Glühfadens langsam gesteigert, bis eine geringe Verdampfung einsetzte. Die Bildung einer $10\text{ m}\mu$ starken Schicht nahm nochmals $1/2$ Stunde in Anspruch. Hierauf wurde die Zelle von der Apparatur abgezogen. Der während des ganzen Herstellungsganges anhaltende Betrieb der hochleistungsfähigen Vakuumapparatur garantierte einen Entgasungszustand der Elemente in der Zelle, der den Suhrmannschen Werten gleichkam. Von jedem Element wurden in größeren Zeitabständen (1 Jahr) mehrere Zellen angefertigt und auf die Lage ihrer langwelligen Grenze geprüft. Es traten niemals Unterschiede auf. Besonders der letzte Befund war für die kritische Würdigung dieser Versuchsreihe wichtig. Er ließ uns erkennen, daß geringe Gasreste, wenn sie überhaupt noch in den Elementen zu finden waren, immer in gleichen Maße vorhanden gewesen sein müssen und so das Ziel, nämlich Auffinden eines Ganges der langwelligen Grenze wie der Quantenäquivalenz mit den sonstigen Eigenschaften der Elemente des periodischen Systems, nicht beeinträchtigen konnten.

Die eventuelle Verschiebung der langwelligen Grenze durch doch noch vorhandene Gasreste und durch den eventuell vorhandenen Unterlagseinfluß des Glases mußte bei allen Fällen gleichmäßig in derselben Richtung liegen.

Untersuchung. Die Ausmessung der Photozellen geschah direkt nach der Fertigstellung, ein Vierteljahr und schließlich 1 Jahr nach dieser. Es gelang damit, Fehler auszusondern, denn es wurden nur die Werte von konstant gebliebenen Zellen als richtige Ergebnisse in die Endbetrachtung einbezogen. Die Bestimmung der langwelligen Grenze ging in der Weise vor sich, daß das Licht aus dem Monochromator zunächst zur Energiebestimmung auf die Eichphotozelle oder das Bolometer und dann auf die Untersuchungszelle geleitet wurde. Der lichtelektrische Elektronenstrom wurde in der Aufladungszeit der Elektrometerkapazität bestimmt.

Die Messung der Elektronenzahl pro auffallende Quantenzahl geschah zu gleicher Zeit in einer Absolutbestimmung der Stromstärke durch Spannungsmessung mit dem Elektrometer an einem bekannten einseitig geerdeten Hochohmwiderstand. Auf diese Weise wurde die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes in absoluten Werten erhalten (Coulomb/cal und Quantenäquivalenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des aufgestrahlten Lichtes). Die Untersuchung sämtlicher Elemente nahm 18 Monate in Anspruch.

Versuchsergebnisse. Zunächst wurde nach den Gesetzmäßigkeiten in den senkrechten Reihen (Gruppen) des periodischen Systems (durchkreuzt in Tabelle 1) gesucht.

Tabelle 1. Periodisches System. Die Elemente der durchkreuzten Reihen wurden untersucht. Die Werte für die langwellige Grenze und für die Ionisierungsarbeit sind eingetragen.

[illegible]

Als erste Reihe gelangte die der Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs¹⁾ zur Bearbeitung. Fig. 6 gibt das Ergebnis wieder. Die langwellige Grenze der Alkalien wächst in senkrechter Richtung des Systems. (Li: 510 m μ ; Na: 600 m μ ; K: 710 m μ ; Rb: 810 m μ ; Cs: 900 m μ .) Die Quantenäquivalenz und damit auch die Ausbeute in Coulomb/cal besitzt für alle fünf Elemente Werte derselben Größenordnung (die Kurve für Kalium in Fig. 7).

Zur Klärung, ob dieses Verhalten eine allgemeine Gesetzmäßigkeit der Elemente darstellt, wurde anschließend die Berylliumreihe [Be, Mg, Ca,

¹⁾ Nach viermaliger Vordestillation in die Zelle eingedampft.

Sr, Ba¹⁾] untersucht. Das Ergebnis ist das gleiche: die langwellige Grenze wächst wie in der Alkalireihe mit wachsender Ordnungszahl vom Beryllium (390 m μ) über Magnesium (450 m μ), Calcium (510 m μ), Strontium (550 m μ) zum Barium (650 m μ) (Fig. 7). Ebenso liegt die Ausbeute (Coulomb/cal) wieder in der gleichen Größenordnung (s. Fig. 7). Dasselbe Ergebnis zeigt sich bei der Untersuchung weiterer senkrechter Reihen des periodischen Systems, wie der Aluminium- (Aluminium 298 m μ , Gallium 300 m μ),

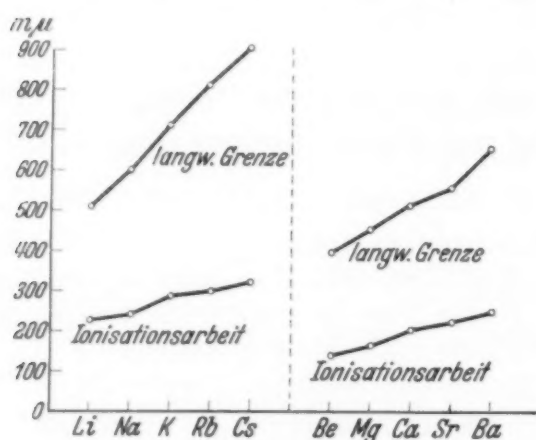


Fig. 6.

Gang der langwelligen Grenze der Elemente in den Gruppen des Lithiums und Berylliums (in Vergleich dazu gebracht: Gang der Ionisationsarbeit derselben Elemente).

wird zum Ablösen eines Elektrons benötigt. Die Frage nach der Quanten-äquivalenz wurde durch die Untersuchung dahingehend geklärt, daß sie in ein und derselben Gruppe dieselbe Größenordnung besitzt.

Da sich die lichtelektrischen Eigenschaften der Elemente in den senkrechten Reihen des periodischen Systems in gleicher Weise verhalten, so war es, um einen Überblick über sämtliche Elemente des Systems zu gewinnen, noch notwendig, Äußerungen des lichtelektrischen Effektes in einer Horizontalreihe (Periode) des periodischen Systems zu studieren.

Diese Versuchsreihe erwies sich als wesentlich schwieriger. Zunächst stellte die hohe Verdampfungstemperatur ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$) einiger Elemente ein fast unüberwindliches Hindernis dar.

Schließlich wurde hinsichtlich der Schmelztemperatur und der Beschaffungsmöglichkeit der Elemente die Kalium-Kryptonreihe ausgewählt, also die Elemente: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr. Die Meßergebnisse zeigen die Fig. 7 und 8.

¹⁾ Be, Mg, Ca, Sr wurden in der Glühspirale verdampft. Ba dagegen aus BaN_3 gewonnen und in die Zelle destilliert.

Titan- (Titan 313 m μ , Zirkonium 322 m μ , Thorium 336 m μ) und der Zinkreihe (Zink 313 m μ , Cadmium 320 m μ), wie es in Fig. 7 zu sehen ist.

Die Frage nach dem Verhalten der langwelligen Grenze beantworteten die Versuche also in der Weise, daß die Grenze in senkrechter Richtung im System wächst, d. h. daß je höher die Periodenzahl des Elementes ein und derselben Gruppe lautet, desto geringere Quantenenergie

Der Gang der langwelligen Grenze (Fig. 8), wie der Quantenäquivalenz mit der Gruppenzahl erscheint auf den ersten Blick regellos zu sein, wie es ja auch erwartet werden mußte, da die Elemente der Periode Kalium—Krypton auf keinem chemischen oder physikalischen Gebiet irgendwelche Verwandtschaft zeigen. Auszunehmen davon sind die Elemente Fe, Co, Ni, die, wie bekannt, viele Vergleichspunkte chemischer wie physikalischer Natur besitzen. Dieses scheint sich auch in unserem Versuchsergebnis anzudeuten, denn ihre Werte liegen für die langwelligen Grenzen nahe beieinander und die für die Quantenäquivalenz in derselben Größenordnung.

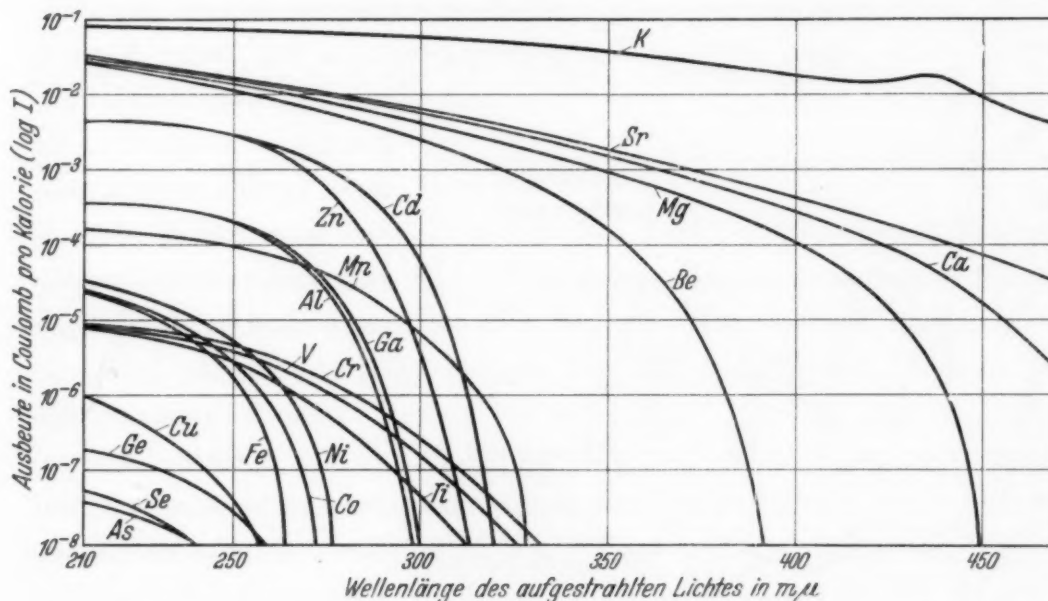


Fig. 7. Ausbeutekurven (log Coulomb/cal) der untersuchten Elemente in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Diskussion der Ergebnisse. Eine Besprechung der Versuchsergebnisse wird durch unsere geringen Kenntnisse der wellenmechanischen Absorption des Lichtes in der Materie sehr erschwert. Auch verleitet eine solche Besprechung zu leicht zur Aufstellung von Hypothesen ad hoc. Doch soll zum mindesten die Besprechung so weit geführt werden, wie es vor Beginn der Versuchsreihe vorgenommen worden war. Nämlich es soll versucht werden, den Gang der langwelligen Grenze wie den der Quantenäquivalenz in Beziehung zu anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften zu bringen, auch ohne daß sie zwingend in irgendeinem Zusammenhang zueinander stehen müssen.

Für die Betrachtung des Ganges der langwelligen Grenze liegen als experimentelle Befunde dieser Arbeit das Ansteigen der Grenze senkrecht im periodischen System von Element zu Element und der sprunghafte Gang der Grenze waagerecht im System von Element zu Element vor.

Die Stetigkeit des Anstieges der roten Grenze in den senkrechten Verwandtschaftsgruppen des Systems erscheint einleuchtend, wenn man in Betracht zieht, daß auch alle Elemente in den senkrechten Gruppen gleiche chemische wie physikalische Eigenschaften oder einen systematischen Gang derselben zeigen.

Der Anstieg von den leichten zu den schweren Elementen ist in der Literatur, in der dieser Tatbestand schon des öfteren besprochen wurde¹⁾, in Verbindung mit dem abfallenden Gitterabstand [(Gitterabstand)³ \sim Atomvolumen] gebracht worden (s. unten). In den vorliegenden Untersuchungen ist außerdem noch die Ionisierungsarbeit an den freien Atomen

mit zum Vergleich herangezogen worden, da diese in den senkrechten Gruppen (siehe Fig. 6) energetisch einen Parallelgang zu der langwelligen Grenze zeigt.

Die hieraus zu ziehenden Schlußfolgerungen auf den Mechanismus der lichtelektrischen Elektronenauslösung finden wir in der Besprechung des Ganges der langwelligen Grenze an den Elementen waagrecht im System, wie er in Fig. 8 wiedergegeben ist. Als Vergleichseigenschaften der Elemente sind hier wieder der Gitterabstand und die

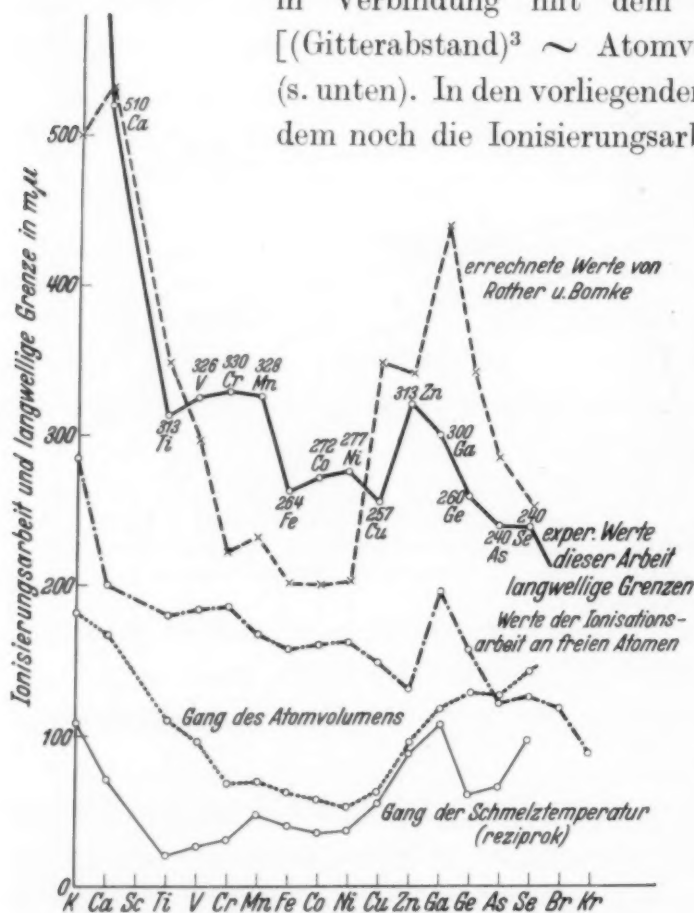


Fig. 8.

Gang der langwelligen Grenze von den Elementen der waagerechten Kalium-Krypton-Periode. Zum Vergleich dazu eingezeichnet: Gang der Ionisierungsarbeit, Gang des Atomvolumens \sim Gitterabstand, Gang der Schmelztemperatur, Gang der nach den empirischen Formeln von Rother u. Bomke berechneten langwelligen Grenze.

Ionisierungsarbeit herangezogen. Zunächst deshalb, weil die lichtelektrische Elektronenauslösung im Übergangsgebiet für die Absorption des

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923; A. L. Hughes-Du Bridge, Photoelectric Phenomena, 1932; R. Fleischer u. H. Teichmann, Die lichtelektrische Zelle, 1932; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, 1928; H. Simon u. R. Suhrmann, Die lichtelektrische Zelle, 1932.

Lichtes zwischen Atomabsorption (Röntgengebiet) und Gitterabsorption (Ultrarot) vor sich geht, und daher ein Einfluß des Gitters wie der Atome auf den Effekt zu erwarten ist.

Der Gittereinfluß auf die elektrische Elektronenemission wurde von Schottky und anderen¹⁾ in der Form in Rechnung gesetzt, daß sie eine Bildkraft theoretisch ableiteten, gegen die das Elektron bei seinem Austritt anzulaufen hat. Diese Bildkraft (W_a) soll nach diesen Verfassern umgekehrt proportional dem Gitterabstand (oder dem Quadrat des Gitterabstandes (Fock)) anzusetzen sein.

Außerdem zeigte Sommerfeld²⁾ unter Benutzung der Fermistatistik, daß die Elektronen im Gitter eine Energie von maximal $W_i = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}$,

$\left(n = \frac{D}{A} \cdot L \right)$ oder $W_i \sim \frac{1}{d^2}$ ($d =$ Gitterabstand) besitzen. Demnach wäre

bei einer Berechnung der lichtelektrischen Elektronenauslösung diese ebenfalls vom Gitter abhängige Elektronenenergie von der eigentlichen Austrittsarbeit in Abzug zu bringen, also $W = W_a - W_i$. Da Versuche, die Schottky'sche Bildkraft mit der Eigenenergie der Elektronen (nach Sommerfeld) zahlenmäßig in einer Formel zu vereinigen³⁾, bisher nur zu geringer Übereinstimmung mit der Erfahrung (s. Bild) wegen der wahrscheinlichen Beteiligung der Atome an der Lichtabsorption führten, ist außer dem Gittereinfluß auch ein Einfluß der Atome auf die Elektronenauslösung anzunehmen. Hierbei ist zunächst an die Austrittsarbeit der Elektronen aus den freien Atomen (Ionisierungsarbeit) zu denken. Deshalb wurden die experimentell gefundenen Werte für die langwellige Grenze auch mit der Ionisierungsarbeit verglichen. In Fig. 8 sind neben dem Gang der langwelligen Grenze auch der Gang des reziproken Atomvolumens und der Gang der Ionisierungsarbeit aufgetragen.

Ein Vergleich der drei Kurvenzüge zeigt, daß die langwellige Grenze sehr stark parallel mit der Ionisierungsarbeit geht und ein Gang mit dem Atomvolumen bedeutend weniger zu erkennen ist. Aus diesem rein experimentellen Ergebnis kann man schließen, daß außer einem Gittereinfluß ein Atomeinfluß auf die austretenden Elektronen anzunehmen ist, in der

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923; A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 43, 1928; Naturwissensch. **22**, 49, 1934; J. Weigle, ZS. f. Phys. **40**, 599, 1926; G. Michel, ebenda **46**, 403, 1927; **46**, 453, 1928; N. Gapon, ebenda **44**, 535, 1927; I. Tamm u. D. Blochinzew, ebenda **77**, 774, 1932; W. Distler u. G. Moench, ebenda **84**, 271, 1933. — ²⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 43, 1928; Naturwissensch. **22**, 49, 1934; Handb. d. Physik XXIV/2. — ³⁾ F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933.

Form, daß die Bindung der Elektronen an die Atome im Gitter nicht vernachlässigt werden kann.

Viel interessanter scheint uns der Gang der Quantenausbeute im periodischen System zu sein. Die gemessenen Werte in Coulomb pro Kalorie für das auffallende Licht gestatten, ein absolutes zahlenmäßiges Errechnen der Quantenausbeute nur bis auf eine Konstante. [Die Quantenausbeute kann nur auf absorbiertes Licht bezogen werden¹⁾.] Trotzdem läßt unser Ergebnis 1. wegen der Gleichheit der Ausbeute innerhalb derselben Gruppe des periodischen Systems und 2. wegen der großen Unterschiede von Gruppe zu Gruppe auf einen Zusammenhang mit anderen spezifischen Eigenschaften der einzelnen Elementgruppen schließen und erwarten, daß die Ausbeute an Elektronen nicht eine Funktion der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit ist. Als solche Materialkonstanten wären anzusprechen: Zahl der Valenzelektronen und Art des Gitterbaues, vielleicht auch die Raumgruppierung der Elektronen, also Eigenschaften, die bei den jeweiligen Elementen senkrecht im System fast gleicher Art und Größe sind und sich waagerecht im System (wie die Ausbeute) sprunghaft ändern. Ein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen den Materialkonstanten und der Quantenausbeute läßt sich noch nicht mit Sicherheit festlegen. Es liegt dies hauptsächlich in der Begrenzung der Experimente nach kurzen Wellen zu durch die Absorption der optischen Apparatur wie des Photozellenfensters begründet. Um ein eindeutiges Bild zu erlangen, muß die lichtelektrische Ausbeute bei allen untersuchten Elementen bis in das Gebiet der weichen Röntgenstrahlen verfolgt werden. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung. Durch Vereinigung einer Röntgenröhre mit einer Photozelle in einem gemeinsamen Glaskörper wird dieses gelingen²⁾.

¹⁾ Die Konstante: Durch Reflexion nicht zur Wirkung gekommenes Licht: a) sehr klein, da die Zellform fast ein schwarzer Körper ist; b) bei allen Elementen fast von derselben Größe, da die Zelle immer dieselben Maße besaß und bei einem schwarzen Körper die Unterschiede im Reflexionsvermögen sich nicht auswirken können. Die Konstante verschiebt die Kurven der Fig. 6, 7 und 8 nur um einen kleinen Bruchteil parallel zu höheren Werten. — ²⁾ Außerdem wurde auf Vorschlag des Herrn Prof. Suhrmann nach der von ihm entwickelten Methode (Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929) die lichtelektrische Mengenkonstante M und die langwellige Grenze λ_0

beim absoluten Nullpunkt $\left(i = M T^{3,75} \cdot e^{-\frac{h \cdot c}{\lambda_0 \cdot k \cdot T}} \right)$ berechnet. Die erhaltenen Kurven ergaben eine Bestätigung der Suhrmannschen Anschauungen. Die Mengenkonstanten zeigen bei den Elementen in den Verwandtschaftsgruppen des periodischen Systems Werte derselben Größenordnung und bei den Elementen waagerecht im System einen ebensolchen sprunghaften Gang von

Schluß. Als Ergebnis unserer Experimente an den Elementen des periodischen Systems kann festgestellt werden: Durch lichtelektrische Untersuchung der Elemente unter vollständig gleichgearteten Begleitumständen (Gasgehalt der Elemente, Unterlagematerial, optische Apparatur) gelang es, einen Parallelgang der langwelligen Grenze mit den aus den Seriengrenzen der freien Atome gewonnenen Ionisierungsarbeiten aufzufinden, und für die Quantenausbeute festzustellen, daß sie in den (Verwandtschafts-) Gruppen des periodischen Systems denselben Wert besitzt, waagerecht im System aber um mehrere Größenordnungen verschieden ist. Eine theoretische Deutung auf Grund unserer Anschauungen über den Lichtabsorptionsprozeß, die Elektronenleitfähigkeit und im Zusammenhang mit anderen spezifischen Eigenschaften der Elemente wurde vermieden.

Der angedeutete Parallelgang in der Ionisierungsarbeit wurde nur deshalb hervorgehoben, da er einen Anhaltspunkt bietet für spätere theoretische Zuordnungen, vielleicht auch zu anderen Eigenschaften der Elemente, die zufällig oder auch funktional einen gleichen Gang mit dem periodischen System zeigen. Die Bedeutung der Arbeit für die medizinische Forschung wurde an anderer Stelle dargelegt¹⁾.

Die Arbeit wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität durchgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Friedrich für seine stete Beratung und sein großes Verständnis für die Schwierigkeiten dieser Versuchsreihe meinen ergebensten Dank zu sagen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet.

Berlin, Institut f. Strahlenforschung d. Universität, September 1934.

Element zu Element, wie die in Fig. 7 wiedergegebenen Werte für die Ausbeute. Die Werte für $\bar{\lambda}_0$ liegen bei allen Elementen 7 bis 12 m μ tiefer als die gemessenen, verschieben also die in dieser Arbeit erhaltene Kurve für die langwelligen Grenzen (Fig. 8) nur etwas parallel zu kleineren Werten. — Leider konnten die so erhaltenen Resultate nicht mehr in diese Arbeit aufgenommen werden, da der Druck schon zu weit vorgeschritten war.

¹⁾ W. Friedrich u. R. Schulze, Strahlentherapie **50**, 369, 1934.

Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse.

Von S. Pina de Rubies in Madrid.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Die neue Methode besteht darin, daß man ein Spektrum von verschiedenen übereinanderliegenden Filmen erhält, die für ein bestimmtes λ in jedem Film erhaltene Schwärzung photometriert, die logarithmische Summe derselben bildet, und mit denselben die Kurve festlegt, die der Gesamtschwärzung entspricht. — Die Anwendung besagten Prinzips für die quantitative Analyse gestattet höchstwahrscheinlich ebensowohl die fundamentalen Linien der Elemente wie auch größere Mengen derselben zu benutzen.

Die quantitative Spektralanalyse beruht, wie hinreichend bekannt, auf der Messung der Schwärzungen S , welche von zwei Strahlungen erzeugt werden, die man vergleicht, und von denen die eine einer bekannten Menge des betreffenden Elementes entspricht. Nun kann man aber nur den Teil der S -Kurve gebrauchen, welche dem Verhältnis $\lg I_0/I$ entspricht, der praktisch eine Gerade ist und für die optische Analyse zwischen den Werten $S = 0,5$ bis $S = 2,5$ liegt. Der obere Teil der S -Kurve neigt aus Mangel an Silber in der Emulsion zu einer Horizontalen hin, und wenn die Energie der Strahlung groß genug ist, oder die Belichtungszeit wächst, geht dieser obere Teil der S -Kurve durch ein Maximum und strebt nach der Abszissenachse. Die Ursache dieses Vorgangs ist die sogenannte Solarisation der betreffenden Emulsion. Die Vergleichung, welche im proportionalen Teil der S -Kurve ausgeführt werden kann, ist daher auf kleine Veränderungen der Schwärzung beschränkt oder, was dasselbe ist, auf Strahlungen von in geringen Grenzen sich ändernden Mengen der betreffenden Elemente. Darin liegt der Grund dafür, daß man die Methode der quantitativen Spektralanalyse bisher hauptsächlich nur für schwache Konzentrationen eines Elementes angewendet hat. Wenn man durch entsprechende Verdünnung ein zu untersuchendes Element zwischen die vorerwähnten S -Grenzen bringt, so begeht man einen großen Fehler, wenn man bei der Bestimmung sich auf die unverdünnte Substanz bezieht.

Die Fundamentalstrahlungen der Elemente, besonders wenn man den elektrischen Bogen als Anregungsmittel benutzt, sind so stark, daß sie

praktisch die S -Grenzen überschreiten, wie dies schon der Fall ist bei einigen Elementen in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ g, wenn man 0,05 g Mischung im Bogen verdampft, wo die Schwärzung S schon in die Nähe oder sogar auf den horizontalen Teil der S -Kurve fällt.

Wie gesagt, das Unzureichende der photometrischen Methode rührt von der ungenügenden Menge empfindlicher Emulsion auf der photographischen Platte her, ein Fehler, der schwer zu vermeiden ist, da man noch für analytische Zwecke Platten benutzt, ganz wie am Anfang der Spektralverfahren. Da der Zweck unserer Untersuchung die Bestimmung von Elementen mittels ihrer Hauptlinien ist, und zwar an einem Muster, bei welchem wenigstens 0,05 g untersucht werden, kamen wir dazu, eine Methode auszuarbeiten, die darin besteht, verschiedene hintereinandergelegte Filme zur gleichen Zeit zu belichten, um mit *einer einzigen* Aufnahme unseren Zweck zu erreichen. Die ersten Versuche, die wir anstellten, bestanden darin, daß wir zwei aufeinanderliegende Stücke Kinofilm dem sichtbaren Hg-Spektrum im Spektrographen aussetzten. Das Hg-Spektrum wurde von einer mit Pyrex-Glas versehenen Hg-Dampf-Lampe, welche mit einer Spannung von 1000 Volt arbeitet, hervorgerufen.

Die Quarzkondensorlinse vor dem Spektrographenspalt ist sphärozyklindrisch, und die Spaltöffnung betrug $\frac{2}{100}$ mm. Die Belichtungszeiten wechselten in Stufen von 1 bis 100 sec. Beide Filme wurden gleichzeitig entwickelt. Auf dem hinteren Film erscheinen fast alle stärkeren Strahlungen des sichtbaren Hg-Spektrums schon bei den ganz kleinen Belichtungszeiten, und einige Stufen waren so stark wie auf dem vorderen Film. Später machten wir Versuche mit drei, vier, fünf, sechs und sieben hintereinandergelegten Filmen. Diese letzten wurden beeinflußt, sobald man die Belichtungsdauer T groß genug machte. Um die Solarisation des ersten Films zu erlangen, ist eine Belichtungszeit von 30 Minuten nötig¹⁾.

Nachdem die Durchlässigkeit (Transparenz) der gewöhnlichen Filme für die sichtbaren Strahlungen bewiesen war²⁾, gingen wir zur Photometrierung der verschiedenen Stufen der beiden zuerst gewonnenen Filme über, deren Intensität innerhalb der Grenzen der Proportionalität der

¹⁾ A. Smakula, ZS. f. Phys. **87**, 231, 1933. — ²⁾ An dem pan Kinofilm Eastman wurde beobachtet, daß, wenn die Intensität der untersuchten Hg $\lambda = 4358$ Å-Linie ungefähr 0,6 den Film überschreitet, dieser durchdrungen wird und die Schwärzung sich auf dem unmittelbar folgenden Film bemerkbar macht.

S-Kurve liegt. Fig. 1 gibt die Stellung jeder der einzelnen Stufen der beiden Filme wieder, welche der Linie $\text{Hg } \lambda = 4358 \text{ \AA}$ entspricht, und zwar *A* die Stellung im ersten Film, *B* die im zweiten Film. Die logarithmische Summe der beiden Kurven ist durch die dritte Kurve *G* wiedergegeben. Um die Genauigkeit dieser Rechnung zu prüfen, nahmen wir das Photogramm der beiden genau aufeinanderliegenden Filme, wie sie in der Kassette des

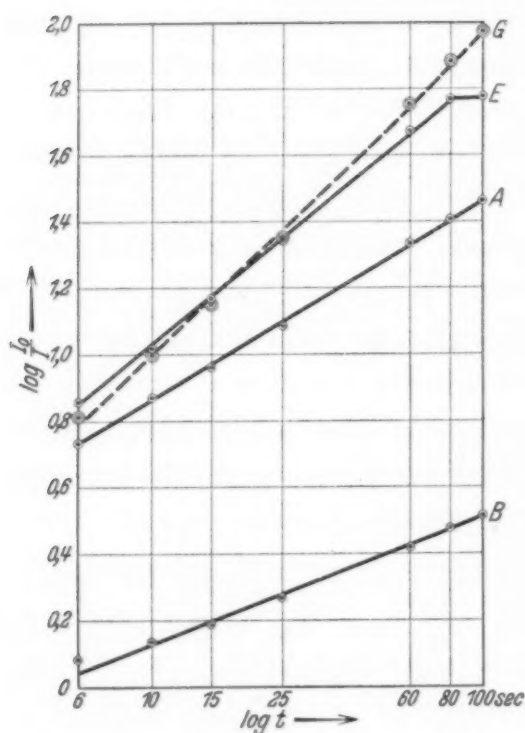


Fig. 1.

Spektrographen lagen; die sich daraus ergebende Kurve *E* fällt mit der theoretischen Kurve zusammen und bestätigt somit unsere Annahme¹⁾. Die Schwärzung *S*, welche im ersten Film gleich 1,46 war, erhöht sich auf 1,98. In den Versuchsanordnungen mit fünf Filmen bei einer Spaltweite von $20/100$ mm und Belichtungszeiten bis 30 Minuten gelangten wir bis $S = 8$ als Grenze des proportionalen Teils der S-Kurve, welche der Summe der Logarithmen der fünf Filme entspricht.

Eine rasche und annähernd quantitative Schätzung eines

Elementes erhält man durch die Zahl der von einer bestimmten Linie seines Spektrums durchdrungenen Filme, wenn man ein anderes Element in bekannter Menge hinzufügt und mit dem in Frage kommenden Element vergleicht.

Wir untersuchen zur Zeit unter Mitarbeit von J. Doetsch die Anwendung der Methode zum quantitativen photometrischen Nachweis des Li und zwar bei Benützung der Linie 6707 \AA ²⁾.

¹⁾ Die Neigung der experimentellen Kurve am oberen Ende zur Horizontalen ist auf die Lichtarbeitsbedingungen des Photometers für diese Messungen zurückzuführen. — ²⁾ Um nachzuweisen, ob diese Methode auch im ultravioletten Gebiet Anwendung finden kann, haben wir beobachtet, daß sogar bis wenigstens 2000 \AA Linien des Cu-Spektrums drei der Filme durchdringen. Erforderlich ist nur die Sensibilisierung des vorderen Films von der Grenze an, wo die Emulsion anfängt zu absorbieren.

Die bekannte Filtermethode zur Schwächung der Intensität einer Linie verlangt offenbar verschiedene Aufnahmen, wobei in jedem Falle die Absorption der Blenden wechseln muß. Mit dem logarithmischen Sektor sind, wenn die Strahlung sehr stark ist, die Schwärzungen auch zu stark; auch darf man nicht vergessen, daß, um eine exakte Analyse einer Substanz im Bogen zu erhalten, es *unbedingt notwendig ist, sie vollständig zu verdampfen*, was manchmal für 0,05 g Substanz eine halbe Stunde oder mehr in Anspruch nimmt, um nicht schwerflüchtige Elemente ganz zu verlieren.

Um nur mit einem Film zu arbeiten, versuchen wir jetzt, mit einer Stufenblende auszukommen, mit deren Hilfe man selbst zur Absorption der Fundamentallinien eines Elements in einer *einzigsten* Aufnahme bei Verdampfung von sogar 0,5 g eines seiner Salze gelangt.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica. Juni 1934.

Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven.

Von **Hans Blume** in Dortmund.

(Eingegangen am 14. Oktober 1934.)

In der „Vorbemerkung“ wird die Problemstellung, aus welcher der bisher nicht durchgeführte Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive entsteht, entwickelt. Dieser Aufbau setzt die Schaffung einer Definition für den Begriff des finiten Kollektivs und die Ableitung seiner mathematischen Eigenschaften voraus. Daher bringt § 1 diese Definition und die Operationen der Mischung und Teilung. In § 2 wird der für alles folgende grundlegende Satz, daß Klassen finiter Kollektive immer verbindbar sind, zunächst für den Sonderfall alternierender Kollektive bewiesen. Da die Verallgemeinerung dieses Resultats auf eine m -fache Verbindung beliebiger Kollektive ausführlichere Rechnungen erfordert, wird sie zum Schluß in den §§ 5 und 6 gebracht. Dieses Ergebnis wird im § 3 zunächst vorweggenommen und die Bedeutung des ersten Fundamentalsatzes für finite Kollektive gezeigt, während § 4 die neue Wahrscheinlichkeitsrechnung mit einer Lösung des Regellosigkeitsproblems bringt.

Einleitung. Wenn man sich der Aufgabe unterzieht, Wahrscheinlichkeitsvorgänge mathematisch zu behandeln, hat es den Anschein, man sähe sich folgendem Problem gegenüber: Das Ergebnis eines Einzelvorganges ist als vollkommen unberechenbar vorauszusetzen; will man jedoch auf eine Gesamtheit von Einzelergebnissen einen mathematischen Kalkül anwenden, muß man irgend etwas Bestimmtes, d. h. Gesetzmäßiges bei dieser Gesamtheit von Einzelergebnissen voraussetzen. v. Mises sucht in seiner Theorie dieses Problem dadurch zu lösen, daß er annimmt, bei einer endlichen Anzahl von Einzelergebnissen sei grundsätzlich alles möglich, bei gedachter unendlicher Fortführung der Einzelvorgänge jedoch solle eine bestimmte Aussage über die Folge der Einzelergebnisse möglich sein. Z. B. kann im Spiel mit einem Würfel für die Merkmalziffern 1 bis 6 bei endlicher Wurfzahl nach seiner Auffassung jede mögliche Häufigkeitsverteilung auftreten; denkt man sich aber das Spiel unendlich lange fortgesetzt, so soll jeder Merkmalziffer ein bestimmter Konvergenzwert zugehören. Man hat diese von v. Mises bei seiner Theorie zugrunde gelegte Voraussetzung geprüft und ist zu der unvermeidlichen Folgerung gekommen, daß die Annahme absoluter Willkür in jeder Folge endlich vieler Einzelergebnisse mit der Annahme der Konvergenz bei gedachter unendlicher Fortsetzung logisch nicht vereinbar ist¹⁾. Daraus ergibt sich, daß die Heranziehung des Infiniten über das ge-

¹⁾ Siehe insbesondere Feigl, „Erkenntnis“ Bd. I, Jahrgang 1930. S. 249ff.

nannte Problem nicht hinweghilft. Wenn man diesen Sachverhalt annimmt und auch den Weg vermeiden will, den Reichenbach eingeschlagen hat, indem er zum Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung eine neue Logik, die Wahrscheinlichkeitslogik, einführt, bleibt nichts anderes übrig, als die Ansicht aufzugeben, man könne die Annahme absoluter Willkür bei jedem Einzelergebnis mit der Annahme einer Gesetzmäßigkeit für eine Gesamtheit, die aus diesen Einzelergebnissen besteht, logisch vereinbaren. Dann stehen zwei Wege offen: Entweder behält man den infiniten Charakter, d. h. das Konvergenzprinzip bei, oder man legt finite Folgen zugrunde, wie die Praxis sie liefert. Die erstgenannte Möglichkeit ist von Dörge, Kamke und anderen aufgegriffen worden, die zweite ist bisher wohl mehrfach angeregt, aber nicht untersucht. Im folgenden legt der Verfasser nun einen Versuch vor, eine Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive aufzubauen. Die Aufgabe ist in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst ist nachgewiesen, daß die von v. Mises in seiner Theorie für infinite Kollektive bewiesenen Grundoperationen und Fundamentalsätze sinngemäß gültig bleiben. Damit ist der Anwendungsbereich der v. Misesschen Theorie für die neue gesichert. Diese erste Teilaufgabe hat der Verfasser in seiner Dissertation durchgeführt¹⁾. Die vorliegende Arbeit zeigt darüber hinaus, daß die finiten Kollektive Eigenschaften besitzen, die über die der infiniten wesentlich hinausgehen. Einmal ergibt sich nämlich bei ihnen die wichtige Tatsache, daß Klassen finiter Kollektive *immer* verbindbar sind. Ferner finden die für die Theorie und Praxis jeder Wahrscheinlichkeitsrechnung grundlegenden Begriffe „Verbindbarkeit“, „Unabhängigkeit“, „Regellosigkeit“ eine bisher vermißte einwandfreie Definition und Klärung. Weiter entstehen ungekannte Zusammenhänge über Verbindbarkeit und Regellosigkeit von Kollektiven, die auch das Gesetz der großen Zahlen neu beleuchten. Diese Eigenschaften finiter Kollektive ermutigen dazu, eine neue Wahrscheinlichkeitsrechnung aus ihnen aufzubauen. Diese ist zum Unterschied von den bisherigen einerseits rein mathematisch interpretierbar und an Erfahrungstatsachen grundsätzlich einwandfrei prüfbar und umfaßt andererseits den gesamten Anwendungsbereich der v. Misesschen Theorie.

Im folgenden bringt der erste Paragraph die Definition finiter Kollektivklassen und die Operationen der Mischung und Teilung. Im zweiten Paragraphen wird der Satz, daß Kollektivklassen immer verbindbar sind, zu-

¹⁾ Inaugural-Dissertation der Phil. u. Naturwiss. Fakultät der Universität zu Münster: „Zur axiomatischen Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung.“ 1934.

nächst für den Fall alternierender Kollektive bewiesen. Die Verallgemeinerung dieses grundlegenden Satzes auf mehrfache Verbindungen beliebiger Kollektive erfordert einige umständliche Rechnungen. Dieser Beweis ist daher an den Schluß der Arbeit zurückgestellt und in den Paragraphen 5 und 6 durchgeführt. In den Paragraphen 3 und 4 wird seine Gültigkeit zunächst vorweg angenommen, seine Folgerungen für den ersten Fundamentalsatz besprochen und die neue Wahrscheinlichkeitsrechnung aufgebaut.

§ 1. *Definition finiter Kollektive und die Anwendung der Mischungs- und Teilungsoperationen.* $M(A, B, C, \dots)$ sei eine Gesamtheit endlich vieler Merkmalelemente A, B, C, \dots , und heiße ein Merkmalbereich. E_n sei eine beliebige Folge von n Merkmalelementen aus M . Ist dann n_A die Anzahl der in E_n vorkommenden Elemente mit dem Merkmal A , so heißt:

$$a_n = \frac{n_A}{n}$$

die relative Häufigkeit des Vorkommens des Merkmalelementes A in E_n . Dabei ist n immer eine endliche positive ganze Zahl, die natürlich beliebig groß gewählt werden kann. Jedem Merkmalelement aus M sei eine reelle positive Zahl v_A, v_B, \dots zugeordnet. Alle diese zugeordneten Zahlen seien kleiner als 1 und ihre Summe gleich 1. Ihre Gesamtheit $T(v_A, v_B, \dots)$ heißt eine dem Merkmalbereich M zugeordnete Häufigkeitsverteilung. Sind $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \dots, \varepsilon$ beliebig klein vorgegebene positive Zahlen, wobei $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \dots < \varepsilon$, so werden in Zukunft nur solche E_n ins Auge gefaßt, in denen die relative Häufigkeit irgendeines Merkmals aus M folgende Ungleichung erfüllt:

$$v_A - \varepsilon_A < a_n < v_A + \varepsilon_A,$$

$$v_B - \varepsilon_B < b_n < v_B + \varepsilon_B,$$

usw.

Ein solches E_n , das zu einem vorgeschriebenen M, T, ε gebildet wird, heißt ein Kollektiv zum Merkmalbereich M , der Verteilung T und der Häufigkeitsschwankung ε . Die Gesamtheit aller derartigen E_n zu festgewähltem M, T, ε bei variablem n heißt eine Kollektivklasse. Eine Kollektivklasse ist also gegeben, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Ein Merkmalbereich M ist definiert.
2. Eine M zugeordnete Häufigkeitsverteilung T ist gegeben.
3. Eine ε -Ungleichung ist erfüllt.

Beispiel:

1. $M(A, B, C)$.
2. $T(v_A, v_B, v_C)$, wo $v_A + v_B + v_C = 1$.
3. $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C < \varepsilon$ ist beliebig klein vorgegeben und zwar gilt:

$$\left. \begin{aligned} v_A - \varepsilon_A &< a_n < v_A + \varepsilon_A, \\ v_B - \varepsilon_B &< b_n < v_B + \varepsilon_B, \\ v_C - \varepsilon_C &< c_n < v_C + \varepsilon_C. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Auf diese so definierten Kollektive wenden wir die v. Misesschen Grundoperationen an. In diesem Paragraphen werden zunächst die Mischung und Teilung behandelt.

Mischung. Man sieht ohne weiteres ein, daß die Operation der Mischung anwendbar ist. Faßt man mehrere Merkmalelemente aus M zu einem neuen Merkmalelemente zusammen und ordnet in E_n alle entsprechenden Elemente diesem neuen Merkmalelement zu, so besitzt dieses als zugehörigen Verteilungswert die Summe derjenigen Verteilungswerte, aus denen es zusammengesetzt ist, d. h. M, T, ε -Ungleichung sind vorhanden.

Teilung. Die Operation der Teilung werde zunächst am Beispiel (1) durchgeführt. In dem zugehörigen E_n lasse man alle Elemente unbeachtet, die zum Merkmalelement C gehören. Ist die dann übrigbleibende Elementenfolge E'_n ein Kollektiv?

Es ist:

$$\begin{aligned} \frac{n_A}{n_A + n_B} &= \frac{n_A/n}{n_A/n + n_B/n} = \frac{a_n}{a_n + b_n} = a'_n, \\ \frac{n_B}{n_A + n_B} &= \frac{n_B/n}{n_A/n + n_B/n} = \frac{b_n}{a_n + b_n} = b'_n. \end{aligned}$$

Für die neuen relativen Häufigkeiten a'_n und b'_n gilt bei jedem E_n zum Beispieltyp (1):

$$\begin{aligned} \frac{v_A - \varepsilon}{(v_A + v_B) + \varepsilon} &< a'_n < \frac{v_A + \varepsilon}{(v_A + v_B) - \varepsilon}, \\ \frac{v_B - \varepsilon}{(v_A + v_B) + \varepsilon} &< b'_n < \frac{v_B + \varepsilon}{(v_A + v_B) - \varepsilon}. \end{aligned}$$

Wird also ein ε' als Schwankung der relativen Häufigkeiten der Verteilung:

$$T'\left(\frac{v_A}{v_A + v_B}, \frac{v_B}{v_A + v_B}\right)$$

vorgeschrieben, so läßt sich in dem Ausgangskollektiv ε so klein wählen, daß in jedem durch die Teilung entstandenen Kollektiv eine ε' -Ungleichung

erfüllt ist. Man sieht ohne weiteres ein, daß allgemein bei der Teilungsoperation folgendes gilt:

Streicht man in M eine Anzahl Merkmalelemente fort und in allen zugehörigen E_n die Elemente, die zu den in M gestrichenen Merkmalen gehören, so erhält man eine neue Kollektivklasse. Ihr Merkmalbereich M' ist die Gesamtheit der in M stehengebliebenen Merkmalelemente. Der Häufigkeitsverteilungswert für ein beliebiges Merkmal in M' ist gleich einem Quotienten, in dessen Zähler der ursprüngliche Verteilungswert des betreffenden Merkmalelementes aus M und in dessen Nenner die Summe aller Verteilungswerte steht, deren Merkmalelemente in M verblieben sind. Ist ε' als Schwankung der Häufigkeitsverteilung T' beliebig klein vorgegeben, so kann man ε im Ausgangskollektiv derart wählen, daß eine ε' -Ungleichung für alle durch die Teilung entstandenen Kollektive E'_n erfüllt ist. Also ist die Teilungsoperation sinnvoll.

§ 2. *Verbindung zweier alternierenden Kollektivklassen.* Das Problem der Verbindungsoperation soll zunächst am einfachsten Beispiele zweier alternierender Kollektive geklärt und das Ergebnis dann auf beliebige Kollektive verallgemeinert werden. Zu dem Zwecke seien die beiden folgenden Kollektivklassen gegeben:

$$\left. \begin{array}{l} M(A, B); \quad T(v_A, v_B); \quad \varepsilon_A + \varepsilon_B < \varepsilon; \\ \quad v_A - \varepsilon_A < a_n < v_A + \varepsilon_A, \\ \quad v_B - \varepsilon_B < b_n < v_B + \varepsilon_B; \\ M'(A', B'); \quad T(v_{A'}, v_{B'}); \quad \varepsilon_{A'} + \varepsilon_{B'} < \varepsilon'; \\ \quad v_{A'} - \varepsilon_{A'} < a'_n < v_{A'} + \varepsilon_{A'}, \\ \quad v_{B'} - \varepsilon_{B'} < b'_n < v_{B'} + \varepsilon_{B'}. \end{array} \right\} \quad (2)$$

$E_n = e_1, e_2, e_3, \dots, e_n$ und $E'_n = e'_1, e'_2, \dots, e'_n$ seien Kollektive je einer Klasse mit den *genauen* relativen Häufigkeiten: a_n, b_n, a'_n, b'_n und gleicher Elementenzahl n . Um die Verbindungsoperation durchzuführen, faßt man zwei gleich numerierte Elemente aus E_n und E'_n zu einem neuen zusammen:

$$E_n \cdot E'_n = e_1 e'_1, e_2 e'_2, \dots, e_n e'_n.$$

Zu jeder so gebildeten Elementenfolge gehört der Merkmalbereich: $M \cdot M' (AA', AB', BA', BB')$. Für die Häufigkeiten gelten folgende Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} n_{AA'} + n_{AB'} + n_{BA'} + n_{BB'} = n, \\ \quad n_{AA'} + n_{AB'} = n_{A'}, \\ \quad n_{AA'} + n_{BA'} = n_{A'}. \end{array} \right\} \quad (2a)$$

Da $n, n_A, n_{A'}$ vorgegeben sind, so werden durch Verfügung über eine Größe der neuen relativen Häufigkeiten alle übrigen mitbestimmt. Wenn auch die Ungleichungen (2) für E_n und E'_n gelten, so können bei der Verbindung $E_n \cdot E'_n$ Häufigkeitsverteilungen erscheinen, die in ihren Einzelwerten stark voneinander abweichen. Es erhebt sich zunächst die Frage: Welche verschiedenen Häufigkeitsverteilungen können überhaupt auftreten? Um dies zu entscheiden, denke man sich von E'_n alle verschiedenen Permutationen gebildet und jede genau einmal mit dem gleichen Kollektiv E_n zur Verbindung gebracht, so daß $\binom{n}{n_{A'}}$ Verbindungen entstehen. Man berechnet leicht, in wievielen von ihnen x A' -Elemente unter den n_A A -Elementen stehen, wobei ohne Einschränkung der Allgemeinheit $x = 0, 1, 2, \dots, n_{A'} \leq n_A$ genommen sei. Diese Anzahl beträgt:

$$\binom{n_A}{x} \cdot \binom{n - n_A}{n_{A'} - x} = \binom{n \cdot a_n}{x} \cdot \binom{n(1 - a_n)}{n \cdot a'_n - x}. \quad (3)$$

Faßt man (3) bei festen Werten für n, n_A und $n_{A'}$ als Funktion von x auf und stellt durch Quotientenbildung das Maximum fest, so ergibt sich:

$$n a_n a'_n - 1 < x_{\max} < n a_n a'_n + 2.$$

Diese Beziehung legt es nahe, zu fragen, welcher Bruchteil von allen erhaltenen $E_n \cdot E'_n$ für das Merkmal AA' eine solche relative Häufigkeit besitzt, die von dem Wert $a_n \cdot a'_n$ um höchstens ε' abweicht. Um dieses zu entscheiden, schätzen wir folgenden Ausdruck ab:

$$z = \frac{\binom{pm}{\alpha p q m} \cdot \binom{m(1-p)}{q m(1-\alpha p)}}{\binom{m}{q m}}. \quad (4)$$

Dabei werden für p, q, α reelle positive feste Werte angenommen, während m gegen Unendlich wachsen soll. Man erhält z aus (3), wenn man $a_n = p, a'_n = q, \alpha p q m = x$ und $m = n$ setzt. Zieht man zur Durchführung der Abschätzung die Stirlingsche Formel heran:

$$m! = m^m \cdot e^{-m} \cdot \sqrt{2\pi m},$$

kürzt und setzt:

$$\alpha = 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{m}},$$

logarithmiert und vernachlässigt die positiven ganzzahligen Potenzen von λ/\sqrt{m} , so erhält man schließlich:

$$z \sim \sqrt{\frac{1}{2\pi m p q (1-p)(1-q)}} \cdot e^{-\frac{p q}{(1-p)(1-q)} \cdot \frac{\lambda^2}{2}}, \quad (5a)$$

d. h. $z \cdot \sqrt{m} \rightarrow \text{Konstante}$, wo diese Konstante die noch zu bestimmende Größe λ enthält. Ihre Bedeutung ergibt sich durch die Abschätzung der Summe aller z -Werte bei großem festem m und kleinen λ/\sqrt{m} Werten zwischen:

$$1 - \varepsilon' \leq \alpha \leq 1 + \varepsilon'.$$

Um diese Summe abzuschätzen, integriert man bei festem m, p, q über:

$$z \cdot d(\alpha p q m) = z \cdot p q \sqrt{m} d\lambda$$

in den für α gegebenen Grenzen, woraus für λ folgt:

$$-\varepsilon' \sqrt{m} \leq \lambda \leq +\varepsilon' \sqrt{m} \quad \text{und} \quad \lambda' = \varepsilon' \sqrt{m}.$$

Man erhält dann:

$$\sqrt{\frac{p q}{2 \pi (1-p)(1-q)}} \int_{-\lambda'}^{+\lambda'} e^{-\frac{p q}{(1-p)(1-q)} \cdot \frac{\lambda^2}{2}} d\lambda. \quad (5b)$$

Dieses Integral geht durch einfache Substitution in das Gaußsche Integral (5c) über:

$$\sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{-y'}^{+y'} e^{-y^2} dy, \quad (5c)$$

wo

$$y' = \lambda' \sqrt{\frac{(1-p)(1-q)}{2 p q}}. \quad (5d)$$

Das Integral (5c) nimmt für $y' = \infty$ bekanntlich den Wert 1 an. Aus diesem Ergebnis folgt, wenn man bedenkt, daß nach Einsetzen von $p = a_n$, $q = a'_n$, $m = n$ das Produkt $a_n \cdot a'_n$ die relative Häufigkeit des Merkmals AA' bedeutet:

Die Menge aller derjenigen Verbindungen $E_n \cdot E'_n$, in denen die relative Häufigkeit des Vorkommens des Merkmalelementes AA' um weniger als ε' von dem Produkt $a_n \cdot a'_n$ abweicht, ist asymptotisch für große n und kleine λ/\sqrt{n} gleich einem Bruchteil $1 - \vartheta$ von der Gesamtmenge aller möglichen auftretenden Verbindungen $E_n \cdot E'_n$. Dabei können ε' und ϑ als beliebig kleine positive Zahlen vorgegeben werden. Mit Hilfe von (5c) ergibt sich aus ϑ die Größe y' , aus der man unter Benutzung von (5d) λ' erhält. Eine untere Schranke der zugehörigen Werte von n ergibt sich aus: $\lambda'/\sqrt{n} = \varepsilon'$. Wenn man also n genügend groß wählt, wird beinahe die Gesamtheit aller möglichen Verbindungen eine relative Häufigkeit des Merkmals AA' besitzen, die beliebig wenig von dem Produkt $a_n \cdot a'_n$ abweicht.

Nach den Gleichungen (2a) gelten für die relativen Häufigkeiten der übrigen Merkmale, wenn das Merkmal AA' die relative Häufigkeit $\alpha \cdot a_n \cdot a'_n$ besitzt:

$$\begin{aligned}\frac{n_{AA'}}{n} &= \alpha \cdot a_n \cdot a'_n, \\ \frac{n_{AB'}}{n} &= a_n (1 - \alpha b_n), \\ \frac{n_{BA'}}{n} &= b_n (1 - \alpha a_n), \\ \frac{n_{BB'}}{n} &= 1 - a_n - b_n + \alpha a_n \cdot b_n.\end{aligned}$$

Mithin wird für $\alpha = 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{n}}$ und $\frac{\lambda}{\sqrt{n}} < \varepsilon'$, da $a_n < 1$ und $b_n < 1$,

$$\left. \begin{aligned}a_n a'_n - \varepsilon' &< \frac{n_{AA'}}{n} < a_n a'_n + \varepsilon', \\ a_n b'_n - \varepsilon' &< \frac{n_{AB'}}{n} < a_n b'_n + \varepsilon', \\ b_n a'_n - \varepsilon' &< \frac{n_{BA'}}{n} < b_n a'_n + \varepsilon', \\ b_n b'_n - \varepsilon' &< \frac{n_{BB'}}{n} < b_n b'_n + \varepsilon'.$$

Dabei ist nach Voraussetzung:

$$(a_n + b_n)(a'_n + b'_n) = a_n a'_n + a_n b'_n + b_n a'_n + b_n b'_n = 1.$$

Wenn also für die relative Häufigkeit des Merkmals AA' die erste Ungleichung in (6) erfüllt ist, so weichen die übrigen relativen Häufigkeiten höchstens um ε' von dem Wert ab, den man durch Multiplikation der den Merkmalen zugehörigen relativen Häufigkeiten erhält.

Dieses Resultat, das für die genauen relativen Häufigkeiten a_n und a'_n erhalten ist, läßt sich auf die Verteilungswerte v_A bzw. $v_{A'}$ ausdehnen. Zuvor führen wir folgende Definition ein:

Unter der Verbindungskollektivklasse der durch (2) definierten Kollektivklassen versteht man die Kollektivklasse, welche durch folgende Formeln gegeben ist:

$$\left. \begin{aligned}M''(AA'; AB'; BA'; BB'), & \quad T''(v_{AA'}; v_{AB'}; v_{BA'}; v_{BB'}); \\ v_{AA'} = v_A \cdot v_{A'}; v_{AB'} = v_A \cdot v_{B'}; v_{BA'} = v_B \cdot v_{A'}; v_{BB'} = v_B \cdot v_{B'}; \\ v_{AA'} - \eta_1 &< \frac{n_{AA'}}{n} < v_{AA'} + \eta_1, \\ &\text{usw.}\end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Hier ist η_1 beliebig klein vorgegeben. Man erhält die neue Kollektivklasse aus den gegebenen Kollektivklassen, indem man die Merkmalbereiche der gegebenen Kollektivklassen und deren Häufigkeitsverteilungen je kombinatorisch multipliziert und dem so erhaltenen neuen Merkmalprodukt das entsprechende Produkt der relativen Häufigkeiten zuordnet.

Nun gilt folgender Satz:

Verbindet man je einmal ein beliebiges Kollektiv E_n aus einer Kollektivklasse mit den sämtlichen verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E'_n aus einer zweiten Kollektivklasse, so gehört fast die Gesamtheit der so entstehenden Verbindungen zu der oben definierten Verbindungsklasse, wenn nur n genügend groß genommen ist. D. h. genauer: Die Zahl der nicht zur Verbindungsklasse gehörenden Verbindungen wird im Verhältnis zur Gesamtheit aller zu ihr gehörenden beliebig klein, wenn nur n hinreichend groß ist.

Um dies einzusehen, hat man zu bedenken, daß:

$$(v_A \pm \varepsilon)(v_{A'} \pm \varepsilon) \leq v_A \cdot v_{A'} \pm 3\varepsilon.$$

Mithin ist unter Berücksichtigung von (2), (6) und (7):

$$v_A \cdot v_{A'} - 3\varepsilon - \varepsilon' < \frac{n_{AA'}}{n} < v_A \cdot v_{A'} + 3\varepsilon + \varepsilon'.$$

Wählt man in den Ausgangskollektiven $3\varepsilon + \varepsilon' < \eta_1$, so lassen sich die Größen ϑ und η_1 beliebig klein vorgeben. Aus ϑ berechnet sich nach (5c) bzw. (5d) unter Berücksichtigung von ε' eine obere Schranke für λ' und danach eine untere Schranke für n , weil:

$$\lambda' < y' \cdot \frac{[1]}{\sqrt{v_B \cdot v_{B'} - \eta_1}} \quad \text{und} \quad \varepsilon' > \frac{\lambda'}{\sqrt{n}}.$$

Dieses Resultat besagt, daß man in der Abschätzungsformel (5b) statt der *genauen* relativen Häufigkeiten die Häufigkeitsverteilungswerte $v_A, v_B, v_{A'}, v_{B'}$ einsetzen kann, ohne das Resultat wesentlich zu ändern. Damit ist aber folgender wichtiger Satz zunächst für Alternativklassen bewiesen: *Verbindet man die Gesamtheit der Kollektive einer Kollektivklasse K mit sämtlichen Kollektiven einer zweiten Kollektivklasse K' , indem man alle Kollektive E_n mit allen E'_n je einmal bei festem n verbindet und n immer größer wählt, so gehört fast die Gesamtheit aller entstehenden Verbindungen zu der zugehörigen Verbindungskollektivklasse.*

Dies drücken wir kürzer aus, indem wir sagen:

Zwei Kollektivklassen finiter Kollektive sind immer quasiverbindbar.

Der allgemeine Beweis einer mehrfachen Verbindbarkeit beliebiger Kollektive erfordert, wie eingangs erwähnt, einige ausführlichere Rechnungen,

die am Schluß der Arbeit in den §§ 5 und 6 durchgeführt werden. Hier nehmen wir das Ergebnis des Beweises zunächst vorweg. Es lautet: *Eine Anzahl von m beliebigen Kollektivklassen ist immer quasiverbindbar.* Im folgenden Paragraphen ziehen wir die Folgerungen aus diesem Satz.

§ 3. *Der erste Fundamentalsatz und seine Anwendung auf quasiverbindbare Kollektivklassen.* Zunächst sei hervorgehoben, daß in die Rechnung finiter Kollektive die Definitionen über „Erzeugende Funktion, Mittelwert, Erwartungswert, Streuung“ ohne weiteres in der Form übernommen werden, wie diese bei v. Mises angegeben sind. Ebenso gelten die abgeleiteten Sätze sinngemäß für Kollektivklassen mit geometrischem Merkmalbereich und kontinuierlicher Häufigkeitsverteilung. Die Rechnung mit diesen letzteren ist in der Dissertation des Verfassers ausführlich behandelt. Auch der erste Fundamentalsatz ist an der genannten Stelle S. 13 ff. ausführlich erörtert und für die Theorie finiter Kollektive bewiesen.

Wir nehmen an: Es seien die $(m + 1)$ Kollektivklassen in der in § 6 angegebenen Form (13) gegeben und sie seien in der dort angegebenen Weise zur m -fachen Verbindung gebracht. Jedes Element in einer solchen m -fachen Verbindung ist $(m + 1)$ -dimensional, da es aus $m + 1$ Zahlen besteht, die je den in (13) definierten $m + 1$ Merkmalbereichen entstammen. Wir wenden nun die Mischungsoperation an, indem wir alle diejenigen $(m + 1)$ -dimensionalen Elemente zu einem neuen Merkmal zusammenfassen, die als arithmetisches Mittel ihrer $m + 1$ Einzelelemente den gleichen Wert besitzen. Dann besagt der erste Fundamentalsatz: Falls m genügend groß ist, ist in einem durch m -fache Verbindung erhaltenen Kollektiv, das der Verbindungsklasse angehört, der Bruchteil aller derjenigen $(m + 1)$ -dimensionalen Elemente, in denen das arithmetische Mittel um weniger als $z > 0$ von dem zugehörigen Erwartungswert abweicht, größer als $1 - \vartheta'$, wo z und $\vartheta' > 0$ unabhängig voneinander beliebig klein vorgegeben werden können.

Weniger genau kann man sagen: Fast sämtliche $(m + 1)$ -dimensionalen Merkmalelemente dieser Kollektive besitzen ein arithmetisches Mittel, das ungefähr mit dem Erwartungswert übereinstimmt, wenn m genügend groß ist.

In der Dissertation des Verfassers ist mitgeteilt, unter welchen Bedingungen dieser Satz gültig ist. Insbesondere ist dort auf den S. 17 und 18 angegeben, wie man m aus den vorgegebenen Größen z und ϑ' berechnen und wie man die relative Häufigkeitsschwankung ε in den Ausgangskollektiven abschätzen kann. Wenn wir ε in den Ausgangskollektiven so wählen, wie wir am Schluß von § 6 ausführen werden, wird es die Voraus-

setzungen des ersten Fundamentalsatzes erfüllen, falls unter η_m die Größe η_2 verstanden wird, die auf der S. 18 der Dissertation bei der Abschätzung eingeführt ist. Dann besagt der Satz über Quasiverbindbarkeit, daß nach Vorgabe von m , ϑ' und η_m bei hinreichend großem n der Bruchteil $1 - \vartheta''$ aller nach der Bildungsvorschrift erhaltenen m -fachen Verbindungen der Verbindungsregel genügt, d. h. für diesen Bruchteil sind die Voraussetzungen des ersten Fundamentalsatzes erfüllt. Dabei kann $\vartheta'' > 0$ beliebig klein vorgegeben werden.

Daraus folgt: *Der Bruchteil $(1 - \vartheta')(1 - \vartheta'')$ von allen erhaltenen $(m + 1)$ -dimensionalen Merkmalelementen besitzt ein arithmetisches Mittel, das höchstens um z vom zugehörigen Erwartungswert abweicht, wenn nur n hinreichend groß ist.*

Dieses Ergebnis erweist sich bei dem Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung als besonders wichtig und interessant für den Fall $m + 1$ identischer Kollektivklassen. In diesem Falle besagt es nämlich: In dem Bruchteil $(1 - \vartheta')(1 - \vartheta'')$ der Gesamtheit aller $(m + 1)$ -dimensionalen Elemente kommt jedes Einzelmerkmalelement der Ausgangskollektivklasse mit einer relativen Häufigkeit vor, die höchstens um z von demjenigen Häufigkeitsverteilungswert abweicht, den das betreffende Einzelmerkmalelement in der Ausgangskollektivklasse selbst besitzt. Durch passend gewähltes m und n kann der genannte Bruchteil beliebig nahe an 1 herangebracht werden.

§ 4. *Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung aus finiten Kollektiven.* Im folgenden handelt es sich um die Frage, wie der bisher entwickelte mathematische Kalkül Erfahrungstatsachen zugeordnet werden kann. Im Anschluß an das Vorgehen von v. Mises denken wir bei diesen zunächst an Wiederholungsvorgänge von Einzelfällen und behalten uns vor, den Zusammenhang der hier mitgeteilten Wahrscheinlichkeitsrechnung mit der physikalischen Statistik besonders zu untersuchen. Bezüglich der im folgenden gegebenen Definition einer Wahrscheinlichkeitsfolge möge nicht unerwähnt bleiben, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, die Schärfe der Bedingungen zu mildern.

Wir zeigen zunächst, daß man rein mathematisch solche Elementenfolgen bilden kann, die den v. Misesschen vier Grundoperationen genügen. Wir denken uns einen Merkmalbereich M , eine Verteilung T und eine Häufigkeitsschwankung ε vorgegeben. Nun bilden wir irgendein Kollektiv E_n , $n > n_0(\varepsilon)$ dieser Kollektivklasse. E_n erweitern wir durch Anhängen von Merkmalelementen derart, daß folgende beide Bedingungen erfüllt bleiben:

1. Jede Gesamtheit $E_n^{(v)}$ ($v = 1, 2, \dots$) von n lückenlos aufeinanderfolgenden Elementen soll ein Kollektiv der vorgegebenen Klasse sein.

2. Alle möglichen verschiedenen Kollektive aus der durch M, T, ε, n festgelegten Gesamtheit der Kollektive sollen gleich oft vorkommen. D. h. die Menge N der $E_n^{(v)}$ wird, wenn r die Elementenzahl des Merkmalbereiches M ist, roh abgeschätzt, betragen: r^n .

Eine derartig gebildete Folge wollen wir mit F bezeichnen. Sie besitzt folgende wichtigen Eigenschaften:

1. Für große Werte von n bzw. N , die allein hier in Frage kommen, gehört F zur gleichen Kollektivklasse wie die $E_n^{(v)}$, aus denen es gebildet ist.

2. Bildet man aus F die Serie der Folgen $E_{n+m}^{(v)}$, so sind für solche Werte von m , die klein gegenüber n sind, sämtliche $E_{n+m}^{(v)}$ Kollektive einer Kollektivklasse, deren Verteilungswert und Häufigkeitsschwankung höchstens um den Bruchteil m/n von den ursprünglichen Werten abweichen können.

3. Auf F und alle zugehörigen $E_n^{(v)}$ sind die Operationen der Mischung und Teilung anwendbar.

4. Die Gesamtfolge F ist quasiverbindbar, d. h. die Verbindungsoperation ist anwendbar in folgendem Sinne:

a) Verbindet man irgendein $E_n^{(v)}$ mit irgendwelchen anderen $E_n^{(v')}$ aus F k -fach, so wird fast die Gesamtheit aller entstehenden Verbindungen zur zugehörigen Verbindungskollektivklasse:

$$\begin{aligned} M_k &= M^k, \\ T_k &= T^k, \\ \eta_k & \end{aligned}$$

gehören, wenn nur n genügend groß gewählt ist. Die Größen $\eta_k > 0$ und $\vartheta > 0$ im Bruchteil $1 - \vartheta$ aller k -fachen Verbindungen, die zur definierten Verbindungskollektivklasse gehören, lassen sich beliebig klein vorgegeben denken.

b) Hat man k verschiedener solcher Folgen und bildet man die Gesamtheit aller k -fachen Verbindungen für je n aufeinanderfolgende Elemente aus jeder der k Folgen, so gehört fast die Gesamtzahl aller Verbindungen zur zugehörigen Verbindungskollektivklasse.

5. Die Gesamtfolge F ist quasiregellos in folgendem Sinne: Verbindet man F in der unter 4a definierten Weise k -fach mit sich selbst, und denkt man sich jede entstandene Verbindung als Matrix geschrieben, so stehen in den senkrechten Spalten einer Matrix $k + 1$ Elemente folgender Nummerierung:

$$e_{v_0 + v}, e_{v_1 + v}, e_{v_2 + v}, \dots, e_{v_k + v}, \quad (\text{I})$$

wo v der Reihe nach die Zahlen $1, 2, \dots, n$ durchläuft und die Zahlen $v_0, v_1, v_2, \dots, v_k$ irgendeine Kombination von N Zahlen zu $k + 1$ Elementen

mit Wiederholung darstellen. Die Gesamtheit aller Spalten erhält man, wenn man die indizierten ν -Werte alle möglichen angegebenen Kombinationen durchlaufen läßt. Man kann dies auch so auffassen, als wenn man je $k + 1$ Elemente aus F auf alle nur mögliche Weise ausgewählt und jede dieser Auswahlvorschriften, wie (I) angibt, auf n folgende Elemente in F gleichmäßig angewandt hätte. Ist k genügend groß, so folgt aus der vierten Eigenschaft, daß der erste Fundamentalsatz anwendbar ist. Dies besagt für unseren Fall unter Berücksichtigung der ersten Eigenschaft: Fast sämtliche Spalten aus $k + 1$ zusammengefaßten Elementen aus F besitzen fast die gleiche relative Häufigkeit wie F selbst. Man kann das auch folgendermaßen ausdrücken:

Gegenüber der Gesamtheit der möglichen Auswahlvorschriften mit je $k + 1$ Elementen ist F nahezu invariant in bezug auf die relativen Häufigkeiten.

Dies ist gemeint, wenn wir sagen: *Die Gesamtfolge F ist quasiregellos.*

Es ist nicht ohne Interesse festzustellen, daß die Quasiverbindbarkeit und die Quasiregellosigkeit von F lediglich von der Elementenzahl n bzw. N abhängt, und beides um so vollkommener eintritt, je größer diese Zahlen sind. Wir nennen diese Folgen F auf Grund ihrer mitgeteilten Eigenschaften „Wahrscheinlichkeitsfolgen“. Damit haben wir für Wahrscheinlichkeitsfolgen folgende Definition erhalten:

Eine endliche Folge von Elementen heißt eine Wahrscheinlichkeitsfolge, wenn sie folgende Bedingungen erfüllt:

1. Alle Elemente in F gehören zu einem Merkmalbereich M .
2. Es existieren eine Verteilung T , eine Häufigkeitsschwankung ε und ein n derart, daß alle $E_n^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2, \dots, N$) Kollektive der Klasse M , T , ε sind und alle bei festem n möglichen verschiedenen Kollektive dieser Klasse gleich oft auftreten.

Wahrscheinlichkeitsfolgen besitzen die mitgeteilten fünf Eigenschaften, d. h. u. a. sie genügen den vier Grundoperationen.

Nachdem auf diese Weise der Wahrscheinlichkeitsbegriff rein mathematisch definiert ist, ordnen wir ihm durch folgende Definition Erfahrungstatsachen zu:

Eine lückenlose Folge beliebig oft wiederholbarer Einzelereignisse unterliegt einer Wahrscheinlichkeit, wenn die von ihr gelieferte Elementenfolge eine Wahrscheinlichkeitsfolge ist.

Ob auf eine gegebene Folge die Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwendbar sind, ist demnach an Hand unserer Definition der Wahrscheinlichkeitsfolge grundsätzlich entscheidbar. Dem mathematischen Charakter der Theorie entsprechend tritt das Anwendungsproblem zunächst nur in

der Gestalt auf: Wenn bestimmte Naturvorgänge erfahrungsmäßig bisher immer Wahrscheinlichkeitsfolgen geliefert haben, so ist nach dem Induktionssatz zu erwarten, daß künftige Beobachtungen wieder Wahrscheinlichkeitsfolgen ergeben. Eine Antwort auf die Frage, warum wir bei einem „richtigen“ Würfel die relative Häufigkeit $1/6$ erwarten, kann eine rein mathematische Theorie nicht geben.

In den beiden folgenden Paragraphen wird der am Schluß von § 2 angekündigte Beweis für die Quasiverbindbarkeit beliebiger Kollektivklassen nachgetragen.

§ 5. Die Verbindungsoperation für zwei beliebige Kollektivklassen. Wir wenden das Ergebnis von § 2 auf zwei beliebige Kollektivklassen an und nehmen zunächst folgendes als gegeben an:

$$\left. \begin{array}{l} M(A, B, C); \quad T(v_A, v_B, v_C); \quad \varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C < \varepsilon; \\ \quad v_A - \varepsilon_A < a_n < v_A + \varepsilon_A, \\ \quad v_B - \varepsilon_B < b_n < v_B + \varepsilon_B, \\ \quad v_C - \varepsilon_C < c_n < v_C + \varepsilon_C; \\ M'(A', B'); \quad T(v_{A'}, v_{B'}); \quad \varepsilon_{A'} + \varepsilon_{B'} < \varepsilon; \\ \quad v_{A'} - \varepsilon_{A'} < a'_n < v_{A'} + \varepsilon_{A'}, \\ \quad v_{B'} - \varepsilon_{B'} < b'_n < v_{B'} + \varepsilon_{B'}. \end{array} \right\} \quad (8)$$

Denkt man sich auch hier wieder alle verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E'_n mit festem n je einmal mit dem gleichen, im übrigen aber beliebigen E_n zur Verbindung gebracht, so wird die Anzahl derjenigen Verbindungen $E_n \cdot E'_n$, in denen von den $n_{A'}$ A' -Elementen x unter den n_A A -, y unter den n_B B - und z unter den n_C C -Elementen stehen, im Verhältnis zur Gesamtzahl aller möglichen:

$$z_2 = \frac{\binom{n_A}{x} \binom{n_B}{y} \binom{n_C}{z}}{\binom{n}{n_{A'}}}. \quad (9)$$

Um diesen Ausdruck für große Werte von n abzuschätzen, ziehen wir die in § 2 durchgeführte Abschätzung heran. Dies wird dadurch möglich, daß wir den Ausdruck (9) folgendermaßen erweitern:

$$z_2 = \frac{\binom{n_A}{x} \binom{n - n_A}{n_{A'} - x}}{\binom{n}{n_{A'}}} \cdot \frac{\binom{n_B}{y} \binom{n_C}{z}}{\binom{n - n_A}{n_{A'} - x}}. \quad (10)$$

Wir schätzen beide Brüche einzeln ab. Der erste ist früher abgeschätzt. Den zweiten formen wir um. Es ist in ihm nämlich die Gesamtzahl:

$$m_2 = n_B + n_C = n - n_A = n(1 - a_n)$$

und ferner:

$$y + z = n_{A'} - x = n a'_n (1 - \alpha_1 a_n) = n'_{A'}.$$

Wir setzen diese Werte in den zweiten Bruch von (10) ein und erhalten:

$$\frac{\binom{n_B}{y} \binom{m_2 - n_B}{n'_{A'} - y}}{\binom{m_2}{n'_{A'}}}. \quad (10 a)$$

Damit ist der zweite Bruch auf die Form (3) gebracht, wir können ihn also nach Form (4) abschätzen. Zu dem Zweck setzen wir:

$$\begin{aligned} n_B &= p_2 m_2; & m_2 - n_B &= m_2 (1 - p_2); \\ n'_{A'} &= q_2 m_2, \\ y &= \alpha_2 p_2 q_2 m_2. \end{aligned}$$

Hier ist zur Kennzeichnung des zweiten Bruches überall der Index 2 angehängt. Wir ziehen nun Formel (5a) zur Abschätzung heran, wobei wir bedenken, daß:

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{n_B}{m_2} = \frac{n_B}{n(1 - a_n)} = \frac{b_n}{1 - a_n}, \\ 1 - p_2 &= \frac{1 - a_n - b_n}{1 - a_n}, \\ q_2 &= \frac{n'_{A'}}{m_2} = \frac{n a'_n (1 - \alpha_1 a_n)}{n(1 - a_n)} = a'_n \frac{1 - \alpha_1 a_n}{1 - a_n}. \end{aligned} \quad (10 b)$$

Dabei ist α_1 der Faktor α aus dem ersten Bruch, der hier zur Unterscheidung mit dem Index 1 versehen ist. Bei der Abschätzung beider Brüche von (10) werden im ersten Bruch alle ganzzahligen Potenzen von λ_1/\sqrt{n} und im zweiten die von

$$\frac{\lambda_2}{\sqrt{m_2}} = \frac{\lambda_2}{\sqrt{n(1 - a_n)}}$$

vernachlässigt, wo λ_1 und λ_2 durch

$$\alpha_1 = 1 + \frac{\lambda_1}{\sqrt{n}}, \quad \alpha_2 = 1 + \frac{\lambda_2}{\sqrt{n(1 - a_n)}}$$

eingeführt und α_1 und α_2 unabhängig voneinander sind. Bei diesem Grenzübergang geht nach (10b) q_2 asymptotisch in a'_n über. Also ergibt sich

asymptotisch für (10) bei $n \rightarrow \infty$ und $\frac{\lambda_1}{\sqrt{n}}, \frac{\lambda_2}{\sqrt{n(1-a_n)}} \rightarrow 0$:

$$z_2 \sim \sqrt{\frac{1}{2\pi a_n a'_n (1-a_n) (1-a'_n) n}} e^{-\frac{a_n a'_n}{(1-a_n)(1-a'_n)} \cdot \frac{\lambda_1^2}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1-a_n}{2\pi n (1-a_n-b_n) (1-a'_n) b_n \cdot a'_n}} e^{-\frac{b_n a'_n}{(1-a_n-b_n)(1-a'_n)} \cdot \frac{\lambda_2^2}{2}}.$$

Für die Übertragung auf zwei beliebige Kollektivklassen nehmen wir folgendes als gegeben an:

$$\left. \begin{aligned} &M_1(A^{(1)}, \dots, A^{(v)}, \dots, A^{(k+1)}); \\ &T_1(v_{A^{(1)}}, \dots, v_{A^{(v)}}, \dots, v_{A^{(k+1)}}); \\ &v_{A^{(v)}} - \varepsilon_{A^{(v)}} < a_n^{(v)} < v_{A^{(v)}} + \varepsilon_{A^{(v)}}, \quad v = 1, 2, \dots, k+1; \\ &\sum_{v=1}^{k+1} \varepsilon_{A^{(v)}} < \varepsilon; \\ &M_2(B^{(1)}, \dots, B^{(\mu)}, \dots, B^{(m+1)}); \\ &T_2(v_{B^{(1)}}, \dots, v_{B^{(\mu)}}, \dots, v_{B^{(m+1)}}); \\ &v_{B^{(\mu)}} - \varepsilon_{B^{(\mu)}} < b_n^{(\mu)} < v_{B^{(\mu)}} + \varepsilon_{B^{(\mu)}}, \quad \mu = 1, 2, \dots, m+1; \\ &\sum_{\mu=1}^{m+1} \varepsilon_{B^{(\mu)}} < \varepsilon. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Wir fragen nach der relativen Anzahl derjenigen Verbindungen $E'_n \cdot E''_n$, in denen bei festem $v = 1, 2, \dots, (k+1)$ unter den $n_{A^{(v)}}$ -Elementen des Merkmals $A^{(v)}$ $x^{(\mu)}$ -Elemente des Merkmals $B^{(\mu)}$ stehen, wo für jedes feste v der Merkmalindex $\mu = 1, 2, \dots, (m+1)$ genommen wird, wenn alle verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E''_n je einmal mit demselben Kollektiv E_n zur Verbindung gebracht werden und $a_n^{(v)}$ und $b_n^{(\mu)}$ die genauen relativen Häufigkeiten von E'_n und E''_n sind. Die gesuchte relative Anzahl z_{km} ist:

$$z_{km} = \frac{\binom{n_{A^{(1)}}}{x_{A^{(1)}}^{(1)}} \dots \binom{n_{A^{(k+1)}}}{x_{A^{(k+1)}}^{(1)}} \binom{n_{A^{(1)}} - x_{A^{(1)}}^{(1)}}{x_{A^{(2)}}^{(2)}} \dots \binom{n_{A^{(k+1)}} - x_{A^{(k+1)}}^{(1)}}{x_{A^{(k+1)}}^{(2)}} \dots}{n! \prod_{\mu=1}^{m+1} (n_{B^{(\mu)}})!} \quad (11a)$$

Durch ähnliche Überlegungen wie beim Ausdruck (9) kann man (11a) in ein Produkt aus km Faktoren verwandeln und auf jeden die Abschätzung (5a)

anwenden. Im $v\mu$ -ten Faktor ist dabei:

$$\alpha_{v\mu} = 1 + \frac{\lambda_{v\mu}}{\sqrt{m_{v\mu}}}.$$

Für

$$n \rightarrow \infty \text{ und } \frac{\lambda_{v\mu}}{\sqrt{m_{v\mu}}} \rightarrow 0$$

wird dann, wie man sich durch Rechnung leicht überzeugt:

$$\left. \begin{aligned} m_{v\mu} &\sim n (1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \dots - a_n^{(v-1)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u-1)}), \\ p_{v\mu} &\sim \frac{a_n^{(v)}}{1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \dots - a_n^{(v-1)}}, \\ q_{v\mu} &\sim \frac{b_n^{(u)}}{1 - b_n^{(0)} - b_n^{(1)} - \dots - b_n^{(u-1)}}. \end{aligned} \right\} (11b)$$

Führen wir $a_n^{(0)} = 0$ und $b_n^{(0)} = 0$ ein, so wird also unter den gemachten Voraussetzungen beim Einsetzen von (11 b) in (5 a) für (11 a) als Abschätzung erhalten:

$$z_{km} \sim \prod_{v=1, u=1}^{v=k, u=m} \sqrt{\frac{(1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \dots - a_n^{(v-1)}) (1 - b_n^{(0)} - b_n^{(1)} - \dots - b_n^{(u-1)})}{2 \pi n a_n^{(v)} b_n^{(u)} (1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u)})}} \\ e^{-\frac{a_n^{(v)} \cdot b_n^{(u)}}{(1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u)})} \cdot \frac{\lambda_{v\mu}^2}{2}}.$$

Wir schätzen nun die Summe aller z_{km} ab für:

$$1 - \varepsilon' \leq \alpha_{v\mu} \leq 1 + \varepsilon'.$$

Zu dem Zwecke müßten wir z_{km} km -fach über $d(\alpha_{v\mu} p_{v\mu} q_{v\mu} m_{v\mu})$ integrieren. Wir setzen jedoch hier die asymptotischen Werte aus (11 b) für $p_{v\mu}$ und $q_{v\mu}$ ein und integrieren dann. Dadurch erhalten wir für das eigentlich gesuchte Integral einen asymptotischen Integralwert, der für

$$n \rightarrow \infty \text{ und } \frac{\lambda_{v\mu}}{\sqrt{m_{v\mu}}} \rightarrow 0$$

sich leicht berechnen läßt, weil alle Integrationsvariablen jetzt unabhängig voneinander sind. Es wird also integriert über:

$$d\lambda_{v\mu} a_n^{(v)} b_n^{(u)} \sqrt{n} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v-1)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u-1)})}}$$

in den Grenzen:

$$-\varepsilon' \sqrt{m_{v\mu}} \leq \lambda_{v\mu} \leq \varepsilon' \sqrt{m_{v\mu}}.$$

Dann erhält man für große Werte von n und kleine von ε' asymptotisch:

$$F_2 = \prod_{v=1}^{v=k} \prod_{u=1}^{u=m} \sqrt{\frac{a_n^{(v)} b_n^{(u)}}{2\pi(1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u)})}} \cdot \int_{-\lambda'_{v\mu}}^{+\lambda'_{v\mu}} e^{-\frac{a_n^{(v)} b_n^{(u)}}{(1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u)})} \cdot \frac{\lambda'^2_{v\mu}}{2}} d\lambda. \quad (12)$$

Die Integralformel (12) stellt eine Produktfolge von km -Integralen dar, und man kann sie größer als $1 - \vartheta$, wo $\vartheta > 0$ beliebig klein vorgegeben ist, machen. Dazu braucht man z. B. jedes Einzelintegral nur größer als

$\sqrt[km]{1 - \vartheta}$ zu machen. Durch die Transformation:

$$y_{v\mu} = \lambda_{v\mu} \sqrt{\frac{a_n^{(v)} b_n^{(u)}}{(1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - b_n^{(0)} - \dots - b_n^{(u)})}}$$

geht jedes Einzelintegral in das Gaußsche über:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-y'}^{+y'} e^{-y_{v\mu}^2} dy_{v\mu}. \quad (12a)$$

Durch passende Wahl von y' wird dieses Integral größer als $\sqrt[km]{1 - \vartheta}$. Da y' für alle Faktoren gleich ist, sind sämtliche:

$$\lambda'_{v\mu} < \lambda' = \frac{2y'}{\sqrt{a_n^{(v)} b_n^{(u)}}}, \quad \text{wo} \quad \begin{aligned} a_n^{(v)} &\leq a_n^{(v)} \\ b_n^{(u)} &\leq b_n^{(u)} \end{aligned} \quad (12b)$$

d. h. man kann eine Höchstschränke für alle $\lambda'_{v\mu}$ und damit eine untere Schranke n_1 für n angeben, nämlich:

$$\begin{aligned} \frac{\lambda'_{v\mu}}{\sqrt{m_{v\mu}}} &\leq \varepsilon', \text{ d. h.} \\ \sqrt{n_1} &> \frac{\lambda'_{v\mu}}{\varepsilon'} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1 - a_n^{(0)} - \dots - a_n^{(v)}) (1 - \dots - b_n^{(u)})}} \\ &> \frac{\lambda'}{\varepsilon' \sqrt{a_n^{(k+1)} \cdot b_n^{(m+1)}}}. \end{aligned} \quad (12c)$$

Bei der Annahme von $\lambda'_{\nu\mu} = \lambda'$ als Integrationsgrenzen und der Wahl $n > n_1$ wird F_2 größer als $1 - \vartheta$. ε' und ϑ sind dazu beliebig vorgebbar.

In der Formel (12) wird über km relative Häufigkeiten in den Verbindungen $E'_n \cdot E''_n$ verfügt. Es läßt sich leicht erkennen, daß damit alle $(k+1) \cdot (m+1)$ überhaupt auftretenden relativen Häufigkeiten sich berechnen lassen, da noch $(k+1) \cdot (m+1) - km = m+k+1$ lineare Gleichungen in sämtlichen vorkommenden relativen Häufigkeiten bestehen:

$$\sum_{\nu=1, \mu=1}^{k+1, m+1} \frac{n_{A^{(\nu)} B^{(\mu)}}}{n} = 1,$$

wobei über alle Kombinationen von $k+1$ und $m+1$ ganzen positiven Zahlen zu je zweien summiert wird, und

$$\sum_{\mu=1}^{m+1} \frac{n_{A^{(\nu)} B^{(\mu)}}}{n} = \frac{n_{A^{(\nu)}}}{n}, \quad \nu = 1, 2, \dots, k,$$

$$\sum_{\nu=1}^{k+1} \frac{n_{A^{(\nu)} B^{(\mu)}}}{n} = \frac{n_{B^{(\mu)}}}{n}, \quad \mu = 1, 2, \dots, m.$$

Rechnet man hier die fehlenden relativen Häufigkeiten aus und bedenkt, daß die mk gegebenen je um ε' schwanken können, so lehrt eine einfache Überlegung, daß die übrigen um weniger als $\varepsilon_1 = km\varepsilon'$ um den Wert $a_n \cdot b_n$ schwanken können. Wählt man daher in (12c) $\varepsilon' < \varepsilon_1/km$, so stimmen sämtliche auftretende relative Häufigkeiten:

$$\frac{n_{A^{(\nu)} B^{(\mu)}}}{n}$$

bis auf eine Schwankung um ε_1 mit dem Produkt $a_n^{(\nu)} \cdot b_n^{(\mu)}$ überein, falls für km relativen Häufigkeiten je eine Schwankung um ε' festliegt. Jetzt kann man ähnlich wie bei Alternativklassen folgenden Satz beweisen:

Verbindet man bei großen festen Werten von n aus den beiden Kollektivklassen (11) ein Kollektiv E'_n mit allen verschiedenen Permutationen eines einzigen, im übrigen aber beliebigen Kollektivs E''_n je einmal, so wird der Bruchteil $1 - \vartheta$ sämtlicher entstandenen Verbindungen $E'_n \cdot E''_n$ für das Element $A^{(\nu)} B^{(\mu)}$ eine relative Häufigkeit besitzen, die um höchstens η_1 von dem Produkt ihrer entsprechenden Verteilungswerte $v_{A^{(\nu)}} \cdot v_{B^{(\mu)}}$ abweicht.

Da der Beweis dieses Satzes vollkommen analog dem für Alternativklassen verläuft, der am Ende von § 2 erbracht ist, soll er hier übergangen werden. Aus dem mitgeteilten Satz ergibt sich, daß man statt der *genauen* relativen Häufigkeiten in (12) die Häufigkeitsverteilungswerte $v_{A^{(\nu)}}$ und $v_{B^{(\mu)}}$ einsetzen kann. Damit ist dann auch für zwei beliebige Kollektivklassen der grundlegende Satz bewiesen: *Zwei beliebige Kollektivklassen sind immer quasiverbindbar.*

§ 6. *Mehrfache Verbindungen.* Das Ergebnis über die Verbindung zweier beliebiger Kollektivklassen läßt sich auf die Verbindung mehrerer Kollektivklassen ausdehnen. Es seien daher die folgenden $m + 1$ Kollektivklassen gegeben:

$$\left. \begin{array}{l} M_{\mu} (0, 1, 2, \dots, b_{\mu}), \\ T_{\mu} (v_{\mu} (0), v_{\mu} (1), \dots, v_{\mu} (b_{\mu})), \\ \mu = 0, 1, 2, \dots, m. \end{array} \right\} \quad (13)$$

Zwecks einer möglichst einfachen Formulierung der Fundamentalsätze bestehen hier die Merkmalelemente aus ganzen positiven Zahlen. Die Schwankung der relativen Häufigkeiten sei in allen Kollektivklassen ε . Als zugehörige Verbindungskollektivklasse definieren wir die Verbindungskollektivklasse, deren Merkmalbereich das kombinatorische Produkt aller gegebenen Merkmalbereiche ist. Als Häufigkeitsverteilung nehmen wir das kombinatorische Produkt aller Häufigkeitsverteilungen und ordnen den Elementen des neuen Merkmalbereiches denjenigen Häufigkeitsverteilungswert der neuen Verteilung zu, welcher die gleichen Merkmalelemente in gleicher Anordnung enthält. Die neue Häufigkeitsschwankung soll η_m sein. Die m -fache Verbindung der Kollektive aus den gegebenen Kollektivklassen sei folgendermaßen durchgeführt: Bei festem n verbinden wir jedes E'_n mit jedem E''_n , jede der erhaltenen Verbindung $E'_n \cdot E''_n$ mit jedem E'''_n usw. Zur besseren Übersicht kann man dabei die Kollektive gliedweise untereinander schreiben, so daß im Endergebnis der Verbindungsoperation eine Menge von Matrizen aus $m + 1$ waagerechten Reihen und n senkrechten Spalten entsteht. Wir fragen nach dem Bruchteil aller derartigen Verbindungen:

$$\prod_{\mu=0}^m E^{(\mu)},$$

die zur definierten Verbindungskollektivklasse gehören. Die Lösung erhält man durch sukzessive Anwendung der einfachen Verbindungsoperation. Dabei ergibt sich, daß für genügend große n und hinreichend kleines η_m der gesuchte Bruchteil beträgt:

$$F_m = f_1 \cdot f_2 \cdot \dots \cdot f_m = \prod_{\mu=1}^m f_{(\mu)},$$

wo:

$$f_{\mu'} = \prod V \sqrt{\frac{v_1(x_1) \cdot v_2(x_2) \cdot \dots \cdot v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})}{2\pi(1 - \sum v_1(x_1) \cdot \dots \cdot v_{\mu'}(x_{\mu'}))(1 - v_{\mu'+1}(0) - \dots - v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1}))}} \\ \cdot \int_{-\lambda'}^{+\lambda'} e^{-\frac{v_1(x_1) \cdot \dots \cdot v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})}{(1 - \sum v_1(x_1) \cdot \dots \cdot v_{\mu'}(x_{\mu'}))(1 - v_{\mu'+1}(0) - \dots - v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1}))} \cdot \lambda^2} \cdot d\lambda. \quad (13a)$$

Das Produkt (13a) wird gebildet über sämtliche Kombinationen von $\mu' + 1$ Elementen je aus den Bereichen:

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq x_1 \leq b_0, \\ 0 \leq x_2 \leq b_1, \\ \vdots \\ 0 \leq x_{\mu'+1} \leq b_{\mu'+1}. \end{array} \right\} \quad (13 \text{ b})$$

Die in (13a) auftretende Summe wird gebildet über sämtliche Kombinationen von μ' Elementen je aus den ersten μ' Bereichen (13 b). Man kann F_m beliebig nahe an den Wert 1 heranbringen. Z. B. wird jeder Faktor von $f_{\mu'}$ für alle $\mu' = 1, 2, \dots, m$ größer als $1 - \vartheta$ sein, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_m \quad \text{und} \quad m \cdot \varepsilon_1 + \varepsilon < \frac{\eta_m}{3^m},$$

$$\varepsilon_{\mu'} < \frac{\varepsilon_m}{\prod_{\mu'=1}^m (b_{\mu'})^m}, \quad \lambda' = \frac{2 y'}{\sqrt{v_0 \cdot v_1 \cdots v_m - \eta_m}}, \quad n > n_1;$$

wo:

$$\sqrt{n_1} > \frac{\lambda' / \varepsilon_{\mu'}}{\sqrt{v_0 \cdot v_1 \cdot v_2 \cdots v_m - \eta_m}}$$

und $v_{\mu'} < v_{\mu'}(x)$ für alle x der angegebenen Bereiche (13 b) ist. Diese Bedingungen sind eine Erweiterung der Bedingungen in § 2. Genau wie dort gilt also auch hier der Satz: *Eine Anzahl von m Kollektivklassen finiter Kollektive ist immer quasiverbindbar.*

Herrn Professor Dr. Kratzer in Münster bin ich für seine freundliche und nimmermüde Hilfe zu großem Danke verpflichtet.

Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion.

Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934.)

In Ergänzung früherer Arbeiten¹⁾ wird gezeigt, daß die korrekte Abbildung selbständig (thermisch) emittierender unebener Körper, insbesondere von Glühdrähten im elektrischen Felde nicht möglich ist, da sich an solchen Körpern unregelmäßige Feldlinsen ausbilden, die unter Umständen stärker wirken als die etwa zur Projektion konstruierten Linsen und bei jedem Projektionsverfahren eine Bildverzerrung unvermeidlich mit sich bringen. Weiterhin kann die Abbildung der Einzelheiten derartiger Körper im elektrischen Felde nur vollständig sein und richtige Halbtonwiedergabe aufweisen, wenn die Flächenelemente des abzubildenden Körpers diffus, aber nicht nach dem Lambertischen Gesetz emittieren. Diese Bedingungen sind an rauhen, selbständig emittierenden Körpern im elektrischen Felde nicht annähernd erfüllbar. Die Abbildbarkeit findet ihre Grenze in der unvermeidlichen Krümmung der Anfangsbahn, die eine ähnliche Rolle spielt wie die Wellenlänge bei der optischen Abbildung kleinster Körper. Vergleich optischer Mikroskopabbildungen von W-Glühdrähten mit elektrostatischen Elektronen-Lochkamerabildern. Konstruktion und Berechnung der Flugbahn von Elektronen im Zylinderfelde.

Die in Bd. **79**, S. 742—752 gegebene Deutung der schiefen Initial-emission von glühenden Wolframdrähten bedarf einer eingehenden Behandlung. Fig. 1 bis 3 sind die lichtoptischen Abbildungen von Stücken eines etwa 800 Stunden bei Emissionstemperatur geglühten Wolframdrahtes von 0,05 mm Dicke. Man sieht die Zunahme der Kristallgröße nach der in der Mitte des Gesamtdrahtes liegenden Abschmelzstelle zu. Die äußeren und die inneren Kanten der Kristalle erscheinen unter dem Mikroskop spiegelblank und wie durch Schmelzerweichung abgerundet. Daß Beugungseffekte infolge zu scharfer Beleuchtung die Abrundung vortäuschen könnten, ist unwahrscheinlich, da vollkommen diffuses Licht verwendet wurde (transparentes Papier rings um den Draht und allseitige Beleuchtung). Der Draht war einer durchgebrannten, einige Tage vorher aufgeschnittenen Verstärkerröhre entnommen (Fabrikat Seddig-R. I. W. 1917).

Die Elektronenemissionsbilder der Fig. 4 bis 7 stammen nicht von diesem nur als Kristallisationsbeispiel dienenden Drahtstück, sondern

¹⁾ H. Seemann, ZS. f. Phys. **79**, 742—752, 1932; Ergebnisse d. techn. Röntgenkde. **3**, 80—97, 1933.

von einem nur 7 mm langen frischen Wolframdrahtstück von 0,1 mm Dicke, das insgesamt nur wenige Minuten glühte. Die mikroskopische Beobachtung zeigte kaum Andeutungen einer Neubildung der Kristallfazetten, sondern nur ein Blankwerden in der Mitte des Drahtstückes, das

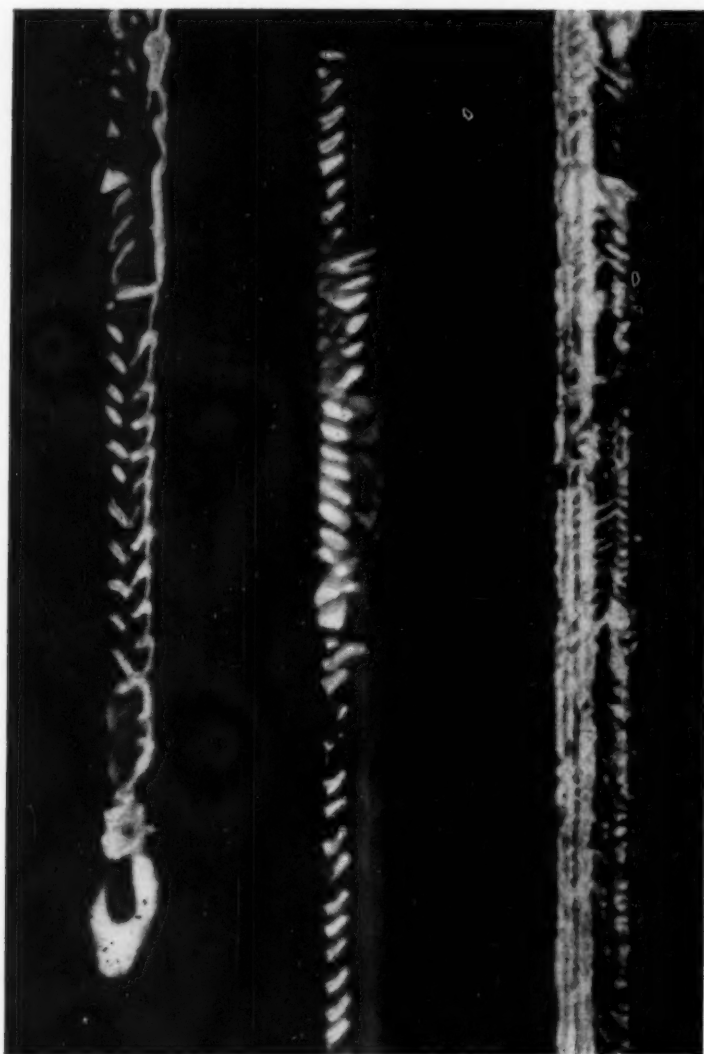


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1 bis 3.

Mikrophotographien eines abgebrannten W-Glühdrahtes von 0,05 mm ursprünglicher Dicke nach etwa 800 Stunden Brenndauer. Fig. 1 das abgeschmolzene Ende, Fig. 2 ein Stück aus der Nachbarschaft, Fig. 3 ein Stück vom schwach geglühten Ende.

auch makroskopisch leicht erkennbar ist. An das spiegelblanke Mittelstück schließt sich beiderseits eine makroskopisch weiß, d. h. fein matt, erscheinende Zone an, die an den kalt bleibenden Enden in das Dunkelgrau des frischen Drahtes übergeht.

Die Lochkameraprojektion der Elektronenemission auf dem Leuchtschirm unter Bewegung der den Glühdraht tragenden Kathode gestattet

es leicht, zu beobachten, daß die schiefe Elektronenemission fast nur von diesen sehr feinkristallinen Übergangszonen ausgeht. Vom heißesten Mittelstück wird nur in fast radialer Richtung emittiert, ein Beweis, daß die schiefe Emission tatsächlich von den Kristallfazetten herrührt (vgl. die Unterschriften von Fig. 4 bis 7). Nur während weniger Sekunden nach erstmaligem Glühen des Drahtes emittiert er auf der ganzen glühenden Länge gleichmäßig schief. Man kann den Vorgang deutlich verfolgen.

Das Verfahren der Elektronenprojektion mit einer Lochkamera, wie es hier benutzt wird, kann also zur Verfolgung von Kristallisationsvorgängen von Metallen

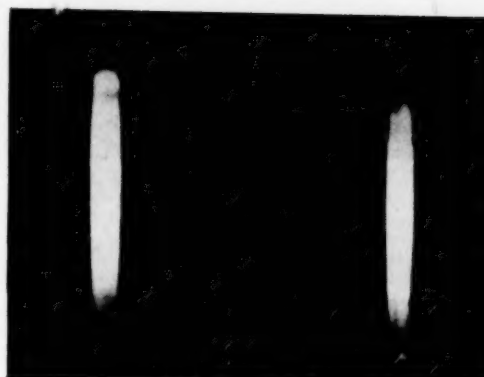
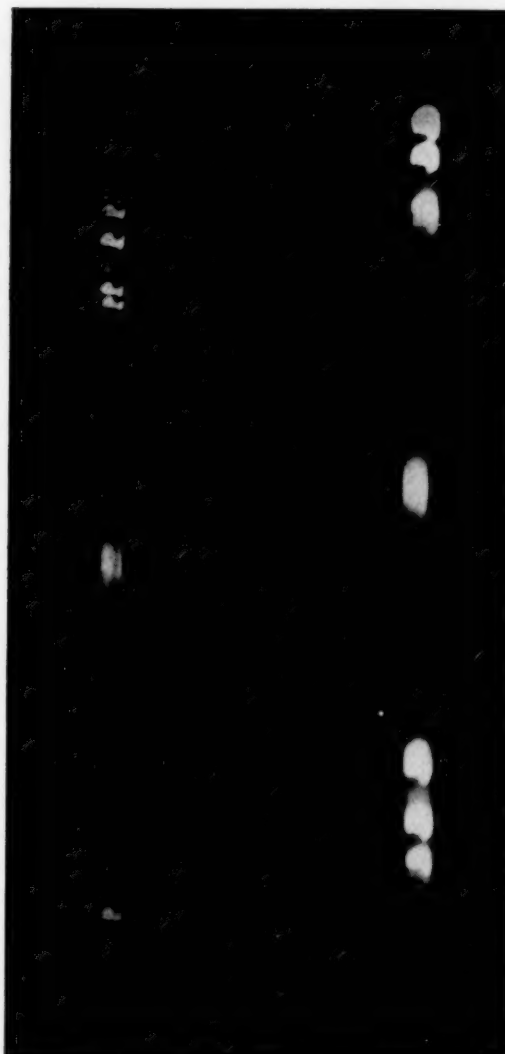
Fig. 4.

Doppelprojektion eines W-Glühdrahtes von 0,1 mm Dicke und 7 mm Länge durch zwei 1 mm voneinander entfernte, stark verschieden geformte Diaphragmen, deren Verbindungslinie die Drahtrichtung fast senkrecht kreuzt.

Unteres Bild: Projektionsdoppelbild der am hellsten glühenden Mitte des Drahtes einige Sekunden nach erstmaligem Glühen des Drahtes.

Oberes Bild: Dasselbe eine Minute später. Die beiden Flecke in mittlerer Höhe entsprechen den Flecken auf dem unteren Bilde. Sie sind fast zu Punkten zusammengeschrunpft, ein Beweis, daß der Draht in der Mitte wie ein fast vollkommen glatter Zylinder emittiert.

Die vier anderen Projektionsscheibenreihen stammen von den nicht glatt geschmolzenen, aber noch emittierenden Enden des glühenden Drahtstückchens. Sie zeigen die Gestalt der Diaphragmen in allen Einzelheiten bildgetreu, da sie nicht wie die Mittelflecken durch Überlagerung zu einem Band verschmolzen sind, vgl. Fig. 5.



bei Emissionstemperaturen mit herangezogen werden. Elektronenlinsen sind hierfür nicht erforderlich, ja nicht einmal erwünscht, da sie

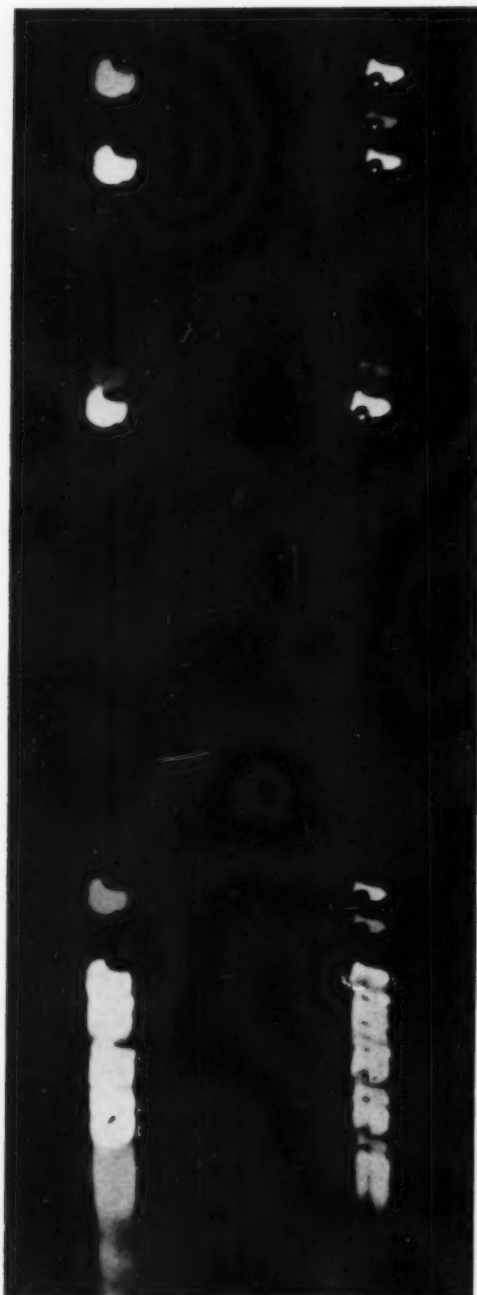


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5. Doppelprojektionsbild wie Fig. 4, 5 Minuten nach erstmaligem Glühen nur von einem Ende des glühenden Drahtstückes aufgenommen. Die Form der Diaphragmen tritt besser hervor. Die beiden Scheibenreihen sind der Zahl und Lage nach einander nicht vollkommen gleich, ein Beweis, daß die Emissionskrater der Glühdrähte nur dünne Garben von Elektronen aussenden, möglicherweise fächerförmig, die nicht in beide Diaphragmen gleichzeitig treffen (vgl. die Aufnahmen Fig. 5 bis 8 ohne Diaphragma in der zitierten Arbeit des Verfassers). Der kleine Punkt neben den hakenförmigen Diaphragmabildchen rührt von einer dritten, etwa $1\ \mu$ großen Öffnung.

Fig. 6. Doppelprojektionsbild eines schwach S-förmig gekrümmten kalten Drahtes, bei mäßigem Vakuum (Ionenentladung) aufgenommen. Die Projektionsreihen entsprechen einander genau, ein Beweis, daß die Elektronengarben der emittierenden Kristallspitzen beide Diaphragmen trafen.

übermäßig lichtstark sind und das sichtbare Licht nicht ohne weiteres ausschalten wie bei der feinen Lochkamera. Schon die abgebildeten Lochkamera-Aufnahmen erforderten unbequem kurze Momentaufnahmen, obwohl das Projektionsdiaphragma nur 0,01 bis 0,001 mm groß war.

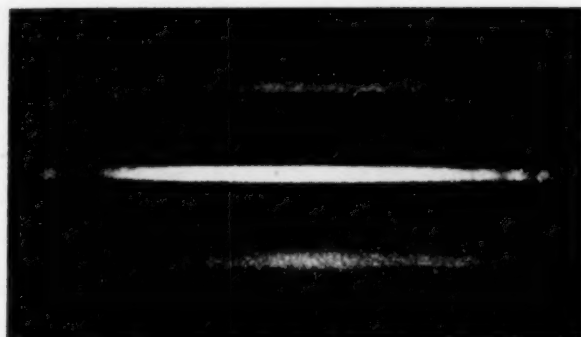


Fig. 7.

Elektronenspiegelung. Der mittlere Projektionsstreifen ist direkt durch das Diaphragma projiziert, die beiden äußeren nach Spiegelung an zwei parallelen Platten, die zu beiden Seiten des Glühdrahtes an der Kathode angebracht waren und senkrecht zur Anodenfläche standen. Diese Spiegelung ruft bei gewöhnlichen (meist zylindrischen) Glühdrahthüllen die verwirrende Vervielfachung der Projektionsbilder des Glühdrahtes hervor (vgl. Fig. 10 der eingangs zitierten Arbeit des Verfassers).

Für beide Arten der Abbildung gelten aber folgende grundsätzlichen Bedingungen. Ein geometrisch korrektes Bild der Feinheiten rauher Oberflächen, insbesondere von Drähten, kann nicht entstehen, wenn das Objekt in einem elektrischen Felde liegt, denn dieses bewirkt ein Umbiegen der Elektronenbahn schon in den abzubildenden Vertiefungen, indem es an den Unebenheiten dieselben Brechungsfelder in unregelmäßiger Form erzeugt, die zur Herstellung einer elektrischen Elektronenlinse in vorgegebener Gestaltung benutzt werden. Ein abzubildender dünner Draht oder einer Spitze vollends umgibt sich im elektrischen Felde mit einer Feldlinse, durch die hindurch eine in beliebiger Entfernung aufgestellte Abbildungslinse kein unverzerrtes Bild mehr entwerfen kann. Das nicht ebene und raue Objekt wird also im elektrischen Felde unvermeidlich selbst zur Linse bzw. zu einem unregelmäßig brechenden und spiegelnden Körper. Ein glatter emittierender Draht kann sich daher z. B. nur als Punkt abbilden, da er in seinem von ihm selbst gestalteten Felde nur radial emittieren kann. Er erfüllt zwar die Abbildungsbedingung der geradlinigen Emission, aber nicht die zweite Voraussetzung hinreichend diffuser Emission, die für jede Art der Abbildung durch Zentralprojektion erfüllt sein muß.

Ganz anders bei der Abbildung eines unmagnetischen Körpers im magnetischen Felde, sei es durch thermische Eigenemission oder durch Fremderregung der Emission. Die Oberflächenbeschaffenheit des Objektes verzerrt das magnetische Feld der Abbildungslinie nicht. Die Abbildung in regelmäßig krummlinige Zentralprojektion der Linse wird nicht gestört. Es kann also zu einer korrekten Abbildung auch kleinster unebener Flächen-

elemente kommen, sofern die geradlinige Elektronenemission hinreichend gleichmäßig diffus ist und das magnetische Feld am Objekt so schwach ist, daß es nur Strahlen sammelt, die von Anfang an auf die Linse gerichtet waren, wie in der Lichtoptik.

Die Grenzen mikroskopischer Abbildbarkeit, die bei optischen Verfahren durch die Wellenlänge bedingt sind, liegen bei Elektronenabbildungen ganz analog in der Krümmung der Anfangsbahn. Sobald das krumme Stück der Anfangsbahn vergleichbar wird mit der Größe des abzubildenden Flächenelements, insbesondere einer Höhlung, entsteht eine Bildverzerrung, die die Analyse des Bildes unmöglich macht, weil sie unkontrollierbar ist (Unbestimmtheitsrelation).

Endlich können mittels Elektronenprojektion ebenso wie lichtoptisch nur dann photographisch getreue Bilder gleichmäßig glühender Körper aus homogenem Material (Metalldrähte) mittels ihrer eigenen Strahlung erzeugt werden, wenn die Intensität der von jedem Flächenelement emittierten Bündel von der Neigung gegen die Projektionsrichtung abhängig ist, so daß die einzelnen Flächen ihrer Intensität nach im Bilde differenziert und gegenseitig abgegrenzt erscheinen. Sie dürften demnach keine Winkelverteilung der Emission aufweisen, die dem Lambertschen Kosinusetz entspricht. Anderenfalls würden alle körperlichen Einzelheiten ebenso verschwinden wie bei einem glühenden Draht von der Art der in Fig. 1 bis 3 abgebildeten, wenn eine merkliche gegenseitige Beleuchtung der Fazetten nicht stattfinden könnte.

Diese Bedingung der gleichmäßig diffusen Emission ist aber bei Glühdrähten nicht annähernd erfüllt. Die beschriebenen Aufnahmen beweisen vielmehr eine typische Krateremission in unregelmäßigen Garben, die um so deutlicher in Erscheinung tritt, je schwächer der Draht glüht.

Eine weitere Ergänzung zu den eingangs erwähnten Mitteilungen ist aus Fig. 8 zu entnehmen, die einen Querschnitt des Zylinderfeldes um den Glühdraht darstellt. Sie erläutert, warum die im Längsschnitt des Zylinderfeldes so stark auftretenden schiefen Elektronenbahnen sich in den Querschnittsebenen bei gleich schiefer Lage der Kristallfazetten auf die Gestaltung des Lochkamerabildes nur sehr wenig auswirken können.

Am Drahtquerschnitt Ox_0 sind Kristallfurchen K_1K_2 dargestellt. Die Kurven e_1e_2 seien diejenigen aus K_1K_2 austretenden Elektronenbahnen, die durch das im äußeren Zylinder bei S befindliche Diaphragma hindurchtreffen und die größte vorkommende Anfangsabweichung von der Radiusrichtung OR besitzen mögen. Sie ergeben ein Projektionsbild auf der (nicht dargestellten) Projektionsfläche, das erheblich kleiner ist,

als es dem Abstand der Emissionspunkte entspricht. Der Konvergenzwinkel bei S ist etwa halb so groß, als er bei geradliniger Projektion wäre. (vgl. die genauere Darstellung Fig. 10). Alle zwischen den gezeichneten beiden Emissionspunkten liegenden emittierenden Flächenstücke können sich demnach durch S hindurch abbilden, auch wenn die Bahnabweichung im Elektron geringer ist als die gezeichnete Maximaldivergenz von der Radialrichtung. Dagegen ist es nicht möglich, daß Elektronen durch S hindurchtreffen, die unter der genannten Grenzbedingung von Punkten außerhalb der Flächen K_1K_2 kommend durch S hindurchgelangen. Anderenfalls müßten sie noch schiefer emittiert werden, als e_1 und e_2 . Da die tatsächlich in den Achsenebenen beobachteten Maximaldivergenzen kleiner sind als die gezeichneten, so ist leicht einzusehen, daß nur ein kleines Flächenstück zwischen K_1 und K_2 sich durch S hindurch projizieren kann. Um die volle Dicke des Drahtes auf dem Projektionsschirm erscheinen zu lassen, müßten auch in der Tangentialrichtung T_1T_2 emittiert werden und außerdem kein Umbiegen der Bahn in die Feldrichtung erfolgen. Das Feld um den Draht wirkt also wie eine ihn umhüllende große Zylinderlinse, deren Brechungsindex nach dem Draht zu stark anwächst und an den Kristallkanten unregelmäßig wird. Denkt man sich ein solches Dielektrikum in das sichtbare optische Gebiet übertragen, so muß der selbstleuchtende Draht in dem durchsichtig gedachten Medium dem Auge bis zur Unkenntlichkeit verzerrt erscheinen.

In den früheren Arbeiten wurden die Projektionseigenschaften dieser den Draht umhüllenden Feldlinse auf eine in 10 bis 15 mm Entfernung aufgestellte Platte mit mehreren Aufnahmen gezeigt, indem der von dem projizierten Elektron erzeugte Röntgenbrennfleck mittels Lochkamera verzerrungsfrei auf eine photographische Platte entworfen wurde. Zwar ist eine kreuzweise gemusterte Struktur der Bilder vorhanden, aber von einer brauchbaren projektiven Ähnlichkeit kann nicht gesprochen werden.

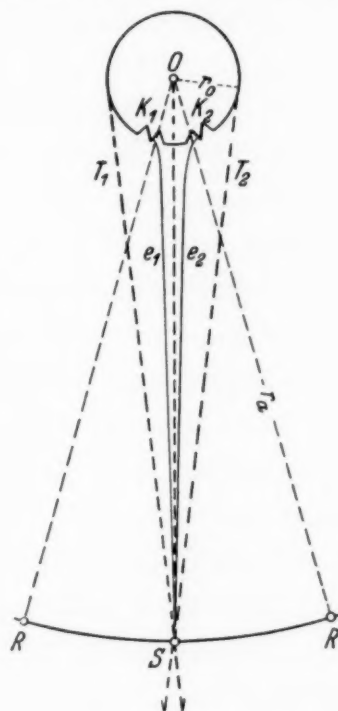


Fig. 8.

Elektronenbahnen e_1 und e_2 von Kristallfazetten k_1k_2 des Glühdrahtes Or_0 durch das Diaphragma S im Anodenzyylinder hindurch in eine feldfreie photographische Kamera. Alle von anderen Punkten von Or_0 ausgehenden Elektronen treffen nicht durch S hindurch. Eine korrekte projektive Abbildung des Drahtes kann durch ein solches Lochkameraverfahren demnach nicht erzeugt werden, im Gegensatz zur optischen Emission. Vgl. Fig. 1 bis 7.

Bei allen wiedergegebenen Aufnahmen betrug das Potential des Drahtes gegenüber der geerdeten Diaphragmaplatte 20 bis 50 kV und die Stromstärke, die von dem einige Millimeter langen emittierenden Drahtstück ausging, 0,1 bis 0,5 mA. Raumladungen konnten sich daher nicht ausbilden.

Da die Feldverteilung von der Potentialdifferenz zwischen Draht und äußerem Zylinder unabhängig ist, können die erzeugten Bilder sich erst ändern, wenn die relativ sehr hohe Feldstärke am Draht so gering gemacht wird, daß die thermische Emissionsgeschwindigkeit der Elektronen zur Geltung kommt. Wesentlich günstiger für die Abbildbarkeit wirkt daher die Fremderregung der Emission durch Bestrahlung des Drahtes, insbesondere mit schnellen Elektronen.

Das magnetische Feld des Glühdrahtes kann bei den hier benutzten Drahtdicken und elektrischen Feldstärken vernachlässigt werden, wie durch die Unveränderlichkeit der Projektionsbilder bei Umkehrung der Heizstromrichtung eindeutig bewiesen wurde. Auch die Tatsache, daß ganz ähnliche Bilder erzeugt werden, wenn man den Draht stromlos und kalt läßt und durch schwache Ionenentladung Kathodenstrahlen am Draht erzeugt, zeigt, daß der Glühstrom sich magnetisch nicht an der Bild-erzeugung beteiligt (vgl. Fig. 6).

Berechnung und Konstruktion von Elektronenbahnen im Längsschnitt und im Querschnitt von Zylinderfeldern.

Die rechnerische Behandlung der Bahnkurven läßt sich kaum anders angreifen, als durch gesonderte Behandlung des regelmäßigen Zylinderfeldes um den Glühdraht herum und des kleinen eingeschmiegtten Beschleunigungsfeldes, aus dem das Elektron anfänglich senkrecht zur emittierenden Kristallfazette austritt, also im allgemeinen schief zur Zylinderachse und zu den Radien, die es beim Austritt passiert.

In Fig. 9 ist der Querschnitt des Drahtes mit einer schematischen Kristallfurche dargestellt. Die Niveaulinien schmiegen sich in die Furche ein. Die vierte möge schon vollkommen Zylindergestalt angenommen haben, was in Wirklichkeit wegen der übertrieben groß dargestellten Furche nur unvollkommen erfüllt wäre.

Gleichgültig, welche Niveaulinie man von innen gerechnet als erste praktisch nicht mehr deformierte ansehen will, alle aus der Furche emittierten Elektronen passieren die gewählte Niveaulinie mit der gleichen Radialgeschwindigkeit, wie die an beliebiger anderer Stelle des Glühdrahtes emittierten, wenn die Austrittsgeschwindigkeiten aus dem Metall zu ver-

nachlässigen sind, denn sie haben die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen. Der Unterschied der Emission besteht lediglich in der Abweichung der Bahn von der Radialrichtung.

Man kann daher für die Berechnung der äußeren Bahnkurven die Drahtoberfläche mit ihren Furchen und Fazetten substituieren durch die in der Fig. 9 gekennzeichnete äußere zylindrische Niveaulfläche r_i , wobei

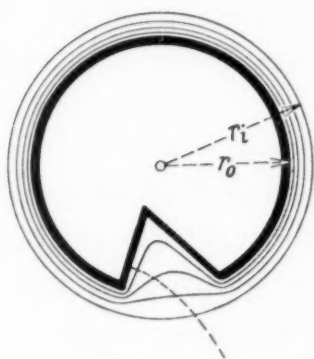


Fig. 9.

Schematischer Querschnitt eines Glühdrahtes mit einer Kristallfurche und dem Niveaulinienbild in nächster Nähe des Drahtes. Die punktierte Linie zeigt schätzungsweise die Bahn eines mit der Anfangsgeschwindigkeit Null emittierten Elektrons.

zu beachten ist, daß auch der eigentliche Drahtradius r_0 bei stark kristallinischer Natur des Drahtes nur ein geschätzter Mittelwert sein könnte. Es ist naheliegend, den substituierten Radius um einen bestimmten Bruchteil des mittleren Drahtradius unter Berücksichtigung der Kristallzackenhöhe größer zu wählen, und zwar so wenig als möglich, denn gerade in nächster Nähe des Drahtes ist die festzustellende Krümmung der Bahnkurven am größten. Daß sie im Innern der Furchen gleichfalls groß sein muß, wenn diese die in Fig. 9 skizzierte Gestalt haben, ist evident. Auf eine Berechnung der Kurven in den Furchen muß aber wegen der Unsicherheit ihrer Gestalt und insbesondere wegen der nicht meßbaren Abrundung der außen liegenden Kanten verzichtet werden.

Ebensowenig ist es umgekehrt möglich, aus der Form der außerhalb des Bereiches der Felddeformation liegenden Kurvenstücke sichere Schlüsse auf die Emissionsrichtung an der eigentlichen Metalloberfläche oder gar auf Form und Größe der Kristallfurchen zu ziehen. Dennoch hat die Berechnung von Elektronenbahnen im ungestörten Zylinderfelde Interesse, da sie, soviel Verfasser in Erfahrung bringen konnte, noch nicht durchgeführt worden ist, auch nicht in den jüngsten Monographien von F. Alberti, 1932, und E. Brüche und O. Scherzer, 1934, (Springer, Berlin).

Die Ablenkungskurve eines mit der Fluggeschwindigkeit v in ein Plattenfeld E_p parallel den ebenen Platten eintretenden Elektrons e/m ist bekanntlich eine gewöhnliche Wurfparabel mit dem Scheitel im Eintrittspunkt des Elektrons:

$$y = \frac{e E_p}{2 m v^2} x^2, \quad (1)$$

oder wenn man die Fluggeschwindigkeit v durch die Voltgeschwindigkeit V ersetzt gemäß:

$$\frac{m v^2}{2} = e V \quad (2)$$

und die Feldstärke durch die Plattenpotentialdifferenz V_d

$$E_p = \frac{V_d}{d}, \quad (3)$$

$$y = \frac{V_d}{4 d \cdot V} \cdot x^2. \quad (4)$$

Analog lautet die Wurfgleichung für den schief unter dem Winkel α in das Plattenfeld eintretenden Elektronenstrahl:

$$y = x \operatorname{tg} \alpha + \frac{e E_p}{2 m v^2 \cos^2 \alpha} x^2, \quad (5)$$

wenn x und y ebenso wie in Gleichung (1) und (2) auf den positiven Achsen des rechtwinkligen Koordinatensystems fortschreiten. Eine Kurve nach Gleichung (1) bzw. (4) ist in Fig. 10 rechts eingetragen, wobei die positive Y-Richtung nach unten, die X-Richtung nach rechts zu denken ist. Der Depressionswinkel α ist von der X-Achse nach unten gerechnet.

Die Flugbahn im Achsenschnitt (Längsschnitt) des Zylinderkondensators r_a/r_i gewinnt man aus den nach einer der obigen Gleichung in ein Cartesisches Netz gezeichneten Kurven einfach dadurch, daß man sie in das logarithmische Niveaunetz des Zylinderfeldes überträgt, wobei man dafür sorgt, daß die Tangenten der Kurve in den Niveauflächen gleichen Potentials in den beiden Potentialnetzen gleiche Neigung besitzen, wie es Fig. 10, rechte Hälfte, zeigt. Das bedeutet, daß für ein Paar äquivalenter Niveauflächen, d. i. für korrespondierende Ordinatenpaare beider Koordinatensysteme die Bedingung erfüllt sein muß:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{dy}{dx}. \quad (6)$$

Diese Transformation stützt sich auf die potentialtheoretische Tatsache, daß das fliegende Elektron in korrespondierenden und äquivalenten Potentialschichten ($V_n = \text{const}$ bzw. $V_n - V_{n+1} = \Delta V = \text{const}$) eines beliebigen elektrischen Feldes die gleiche Ablenkung $\Delta \alpha$ erfährt, wenn es unter gleichem Glanzwinkel α und mit gleicher Geschwindigkeit v in die Teilschicht eintritt, unabhängig von der Schichtdicke, also unabhängig von den Koordinaten des Feldnetzes. Die dem Snelliusschen Gesetz analoge Fundamentalgleichung der Elektronenoptik, die aus der Newtonschen

korpuskularen Lichttheorie übernommen wurde und eine Richtungsgleichung ohne Koordinaten darstellt, also für beliebig dicke Niveauschichten gegebener Potentialdifferenz gilt, zeigt das ohne weiteres:

$$n = \frac{v}{v_0} = \frac{\cos \alpha_0}{\cos \alpha} = \left(1 + \frac{V}{V_0}\right)^{1/2}, \quad (7)$$

worin α_0 und α die Bahnneigung gegen das Eintritts- bzw. Austrittsniveau darstellt, V_0 das gesamte von der Ruhestellung bis zur Erreichung des Eintrittsniveaus durchlaufene Potentialgefälle und V das in der Schicht durchlaufene Gefälle.

Auch mit Hilfe dieser Gleichung kann man demnach die vollständige Bahn des Elektrons in einem in verschieden dicke und auch beliebig krumme Schichten gleicher Potentialdifferenz ΔV unterteilten elektrischen Felde durch numerische Integration in einfacher Weise gewinnen, indem man in der Ableitung von Gleichung (7) $\cos \alpha_0$ eliminiert und zu endlichen Differenzen übergeht:

$$\Delta(\cos \alpha) = -\frac{\cos \alpha \cdot \Delta V}{2(V + V_0)}, \quad (8)$$

wobei $\Delta V = \text{konst}$ mit V identisch wird und genügend klein gegenüber der Potentialdifferenz des ganzes Feldes zu setzen ist. In Netzen mit gekrümmten Niveaulinien, z. B. im Querschnitt des Zylinderfeldes, kommt zu jedem nach (8) berechneten Ablenkungswinkel α noch der Neigungswinkel β der beiden zugehörigen Niveautangenten in den Ein- und Austrittsstellen des Elektrons (oder in einer zwischen beiden liegenden Stelle) hinzu (Fig. 10, links).

Im vorliegenden Falle soll der Hinweis auf diese auch für räumliche Bahnkurven allgemein gültige Konstruktion der Flugbahn nur als Beweis für die Richtigkeit der obigen graphischen Paralleltransformation dienen, denn wenn (8) auf jedes Niveaunetz angewendet werden kann und alle gesuchten Kurven ergibt, so muß auch jede so gewonnene Kurve direkt in die übrigen Netze übertragen werden können. Ist also eine der Bahnen samt ihrem Potentialnetz und den Dimensionen des Kondensators bekannt, so kann man die anderen dadurch gewinnen, daß man die zugehörigen Feldnetze mit äquivalenter V -Teilung zeichnet und dann die graphische Paralleltransformation ausführt.

Ist keine der Kurven bekannt, so ist es ein leichtes, sich eine von ihnen in strenger Lösung zu verschaffen, die gewöhnlichen Wurfparabeln nach (1), (4) und (5) im ebenen Plattenkondensator, und diese als Schlüsselkurve für die Paralleltransformation in das vorgegebene andere Niveaunetz, im vorliegenden Falle das des Zylinderfeldes zu benutzen.

Der logarithmische Feldverlauf eines außen geerdeten Zylinderkondensators in der Radialrichtung η ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{V_\eta}{V_i} = \frac{\ln \frac{r_a}{\eta + r_i}}{\ln \frac{r_a}{r_i}}, \quad (9)$$

r_a = Radius des inneren Zylinders, r_i = Radius des äußeren Zylinders = 1 gesetzt, V_i = Potential des inneren Zylinders, η = Abstandsvariable vom Mantel des inneren Zylinders gemessen, V_η = Ortspotential im Abstand η .

Die entsprechende Formel für den Parallelplattenkondensator lautet: wenn y und V_y die entsprechenden Werte sind:

$$\frac{V_y}{V_i} = 1 - \frac{y}{r_a - r_i}, \quad (10)$$

aus (6), (9) und (10) ergibt sich, wenn $r_i = 1$ gesetzt wird, die Niveauskala des logarithmischen Feldes:

$$\eta = e^{y \frac{\ln r_a}{r_a - 1}} - 1. \quad (11)$$

Die transformierte Kurve ist keine Parabel, wie man aus den Grenzfällen ersehen kann. Läßt man r_i bei konstant gehaltenen $r_a - r_i$ unendlich klein werden, so wird die ξ : η -Kurve eine Gerade parallel der Tangente an die Ausgangsparabel x/y am äußeren Zylinder mit einer sehr kleinen scharfen Anfangskrümmung. Wäre sie eine Parabel, so müßte sie sich der Y-Achse beliebig nähern.

Insbesondere ist die Wurfweite des Elektrons bei verschiedener Verteilung der Niveauflächen zwischen zwei Kondensatorplatten gleicher Potentialdifferenz verschieden. Sie ist am größten, wenn das Elektron vom äußeren Zylinder zum inneren fliegt und wenn letzterer sehr klein im Verhältnis zum äußeren ist, und am kleinsten im umgekehrten Falle, gleiche Anfangsgeschwindigkeit und Anfangsneigung vorausgesetzt. Im ersteren Falle durchfliegt das Elektron größtenteils einen feldfreien Raum geradlinig in der Anfangsrichtung und biegt erst in nächster Nähe des inneren Zylinders in scharfer Krümmung um (Meteorfall), im zweiten Falle biegt es sofort nach der Emission am inneren Zylinder scharf nach dem Lot zu um und fliegt in dieser weit von der Anfangsrichtung abweichenden Richtung geradlinig weiter, sobald es aus dem ganz um den inneren Zylinder konzentrierten Felde heraus ist.

Bei der beschriebenen graphischen Transformation entsteht also durch Übertragung einer in Cartesischen Koordinaten gezeichneten Kurve in ein logarithmisches Netz die gesuchte Flugbahn, bezogen auf die natürlichen (Cartesischen) Koordinaten.

Es ist fast ebenso einfach, die Eintragung der für jedes r_i/r_a besonders zu zeichnenden logarithmischen Niveauskale durch numerische Integration zu ersetzen und die gesuchte Kurve rein analytisch zu tabellieren. Löst man Gleichung (5) nach x auf und setzt den elektrischen Parameter

$$\frac{e E_p}{2 m v^2} = C,$$

so nimmt (5) die Form an:

$$x = \frac{\cos^2 \alpha}{2 C} \sqrt{y \frac{4 C}{\cos^2 \alpha} + \operatorname{tg}^2 \alpha} - \frac{\cos \alpha \sin \alpha}{2 C}. \quad (12)$$

Gleichung (11) und (12) nach y differenziert und in (6) eingeführt ergibt:

$$d\xi = d\eta \frac{dx}{dy} = \frac{\ln \frac{r_a}{r_a - 1} \cdot e^{\frac{y \ln r_a}{r_a - 1}} dy}{\sqrt{y \frac{4 C}{\cos^2 \alpha} + \operatorname{tg}^2 \alpha}}. \quad (13)$$

Unterteilt man das Plattenfeld in genügend viele (10 bis 100) gleich große Intervalle Δy , so kann aus den gewonnenen $\Delta \xi$ des Zylinderfeldes jeder Wert ξ durch Summenbildung erhalten werden.

Der Ausdruck für $d\eta$ im Zähler von (13) wird besser ersetzt durch die einfache Differenz $\eta_n - \eta_{n-1}$ nach (11), und entsprechend dy durch Δy , so daß (13) die Form annimmt:

$$\Delta \xi = \frac{e^{\frac{y_n \ln r_a}{r_a - 1}} - e^{\frac{y_{n-1} \ln r_a}{r_a - 1}}}{\sqrt{y_n \frac{4 C}{\cos^2 \alpha} + \operatorname{tg}^2 \alpha}}, \quad (14)$$

wenn $\Delta y = 1 = r_i$ gesetzt wird, was eine meist ausreichende Niveau-Unterteilung des Zylinderfeldes bedeutet. Anderenfalls ist $\Delta y = \text{const}$ von (13) beizubehalten.

Die Fig. 10 zeigt eine solche 10stufige Auswertung bei $r_a/r_1 = 11/1$. Die η -Werte ergeben sich direkt aus (11).

Etwas mehr Mühe macht diese Tabellierung der Bahn im Querschnitt des Zylinderkondensators, da es von einer Zentralkraft erzeugt wird, deren

Geschwindigkeitskomponente $v_0 \cos \alpha$ nicht konstant ist wie bei der Parallelkraft des Zylinderlängsfeldes. Der Wert von α muß in Gleichung (14) als Funktion von y behandelt werden. Für die erste Niveauschicht Δy_1 ist α wie oben die Anfangsneigung, in der zweiten Niveauschicht bekommt sie den Wert $\alpha_1 + \beta_1$, wo $\operatorname{tg} \beta_1 = \frac{\Delta \xi_1}{\Delta \eta_1}$ analog der obigen Lösung mit Hilfe von (8), usw.

Die Summe der $\Delta \xi$ -Werte ist nicht als Gerade zusammenzufügen, sondern als unterbrochene Polygontreppe, wie Fig. 10, linke Hälfte, zeigt.

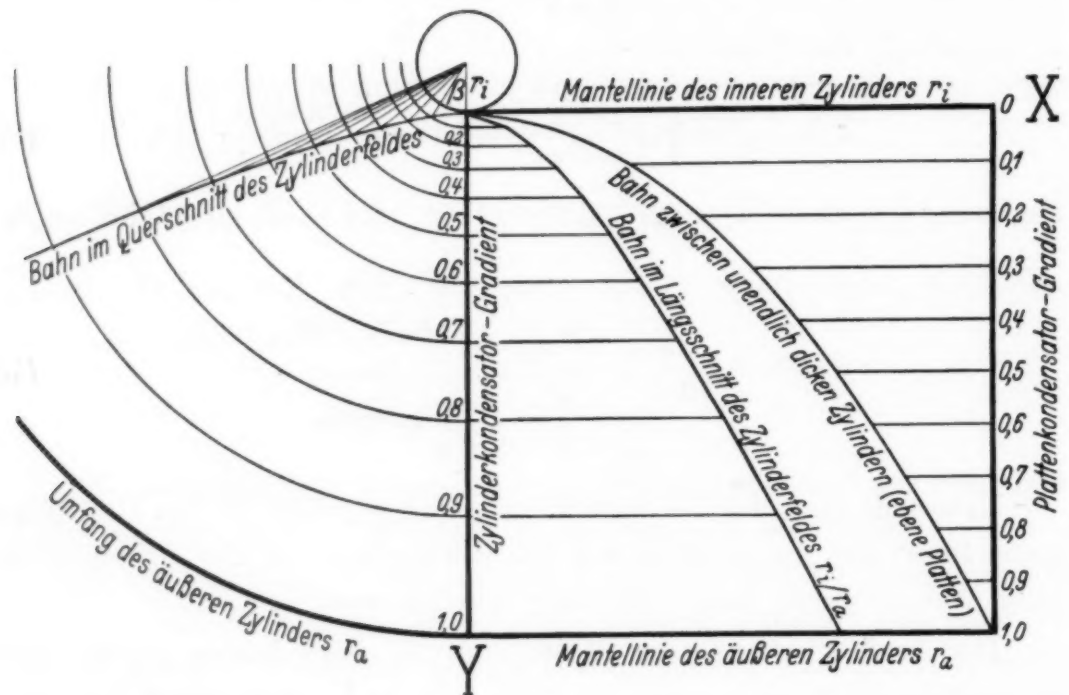


Fig. 10.

Die $\Delta \eta$ -Werte sind identisch mit den obigen im Längsfeld und bilden die Radiusvektoren des Koordinatensystems.

So einfach und wichtig die obigen Verhältnisse sind, so wenig ist es gelungen, die gezeichneten parabelähnlichen Kurven in geschlossener analytischer Form darzustellen.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Problems für die Elektronendynamik mögen die Ansätze bis zur tabellarischen Auswertung kurz behandelt werden.

Zunächst möge der Fall des streifenden Austritts des Elektrons aus dem inneren Zylinder parallel der Zylinderachse (horizontaler Wurf) behandelt werden. Die Bezeichnung ist die gleiche wie oben. Wenn E_i die elektrische

Feldstärke am inneren Zylinder und $y + r_i$ den Abstand von der Achse des inneren Zylinders bedeutet, so ist

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = \frac{e E_i}{m} \cdot \frac{r_i}{y + r_i}, \quad (15)$$

$$\frac{d x}{d t} = x'_0. \quad (16)$$

$$\frac{d y}{d t} = v_y, \quad (17)$$

$$v_y^2 = 2 \int_0^y \frac{e E_i r_i}{m} \frac{d y}{y + r_i} = \frac{2 e E_i r_i}{m} \ln \frac{y + r_i}{r_i} + C_1, \quad (18)$$

wobei $C_1 = v_{0y}^2$ die Anfangsgeschwindigkeit in der Y-Richtung bedeutet¹⁾. Da für streifenden Austritt $v_{0y} = 0$ ist, so ergibt sich aus (18):

$$t = \int_0^y \frac{d y}{\sqrt{\frac{2 e E_i r_i}{m} \cdot \ln \frac{y + r_i}{r_i}}}, \quad (19)$$

und mit (16) die Bahngleichung:

$$x = \frac{x'_0}{\sqrt{\frac{2 e E_i r_i}{m}}} \int_0^y \frac{d y}{\sqrt{\ln \frac{y + r_i}{r_i}}}. \quad (20)$$

Wählt man $r_i = 1$ und verwendet die Substitution

$$\ln (y + 1) = z^2,$$

so erhält man:

$$x = \frac{2 x'_0 \sqrt{\ln (1 + y)}}{\sqrt{\frac{2 e E_i}{m}}} \int_0^{\sqrt{\ln (1 + y)}} e^{z^2} dz. \quad (21)$$

Das Integral läßt sich in geschlossener Form nicht darstellen. Man findet jedoch die numerischen Werte des bestimmten Integrals $\int e^{z^2} dz$

¹⁾ Gleichung (18) stellt den Energiesatz dar, wenn man sie mit $m/2$ multipliziert und

$$E_i r_i \cdot \ln \frac{y + r_i}{r_i} = V_i - V$$

einführt. Man kann demnach auf ihre Entwicklung aus (15) und (17) auch verzichten.

z. B. in den Funktionentafeln von Jahnke und Emde¹⁾, die die Werte des Integrals von $z = 0$ bis $z = 2$ enthalten, also von $y = 0$ bis $y = 53,7$.

Eine angenäherte Lösung von (20) ist für kleine Werte von y mit Hilfe der beiden ersten Glieder der Reihe $\ln(y + 1)$ möglich, wenn man wiederum $r_i = 1$ setzt:

$$x = \frac{x'_0}{\sqrt{\frac{e E_i}{m}}} \int_0^y \frac{dy}{\sqrt{2y - y^2}} = \frac{x'_0}{\sqrt{\frac{e E_i}{m}}} \arcsin(y - 1) + C_2^1. \quad (22)$$

Da für $y = 0$ $x = 0$ ist, so folgt

$$C_2^1 = -\frac{x'_0}{\sqrt{\frac{e E_i}{m}}} \frac{\pi}{2}$$

und

$$y = 1 - \cos\left(\frac{x}{x'_0} \sqrt{\frac{e E_i}{m}}\right). \quad (23)$$

Im Falle des nicht streifenden Austritts der Elektronen aus dem Glühdraht (schräg nach unten gerichteter Wurf), der für Glühdrähte allein in Frage kommt, ist die Anfangsgeschwindigkeit v_{0y} nicht gleich Null. Dann ist:

$$x = x'_0 \int_0^y \frac{dy}{\sqrt{v_{0y}^2 + \frac{2e}{m} E_i r_i \ln \frac{y + r_i}{r_i}}}. \quad (24)$$

Wählt man auch hier $r_i = 1$ und bezeichnet

$$\frac{v_{0y}^2 m}{2e E_i} = k. \quad (25)$$

so erhält man:

$$x = \frac{x'_0}{\sqrt{\frac{2e E_i}{m}}} \int_0^y \frac{dy}{\sqrt{k + \ln(1 + y)}}. \quad (26)$$

Durch Anwendung der Substitution

$$k + \ln(1 + y) = z^2$$

¹⁾ E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Teubner 1933, S. 106.

ergibt sich wiederum eine Lösung von der Form (21):

$$x = \frac{2 x'_0 e^{-k}}{\sqrt{\frac{2 e E_i}{m}}} \int_{\sqrt{k}}^{\sqrt{k + \ln(1+y)}} e^{z^2} dz. \quad (27)$$

Im Querschnitt des Zylinderkondensators gilt bei streifendem (tangentialem) Austritt des Elektrons aus dem Glühdraht bzw. aus der substituierten genauen Zylinderoberfläche des Drahtes in Polarkoordinaten r/ϱ :
nach dem Flächensatz:

$$r^2 \varphi' = A, \quad (28)$$

nach dem Energiesatz:

$$r'^2 + r^2 \varphi'^2 + a \cdot \ln r = B, \quad (29)$$

wenn A , B und a folgende Bedeutung haben:

$$A = r_i v_0 \cos \alpha_0 \quad a = \frac{2 e}{m} \frac{V_i}{\ln \frac{r_a}{r_i}},$$

$$B = v_0^2 + a \cdot \ln r_i = v_0^2 + \frac{2 e V_i}{m} \cdot \frac{\ln r_i}{\ln \frac{r_a}{r_i}}.$$

Aus (28) und (29) erhält man die Differentialgleichung der Bahn:

$$d\varphi = \frac{A dr}{r^2 \sqrt{B - \frac{A^2}{r^2} - a \cdot \ln r}}. \quad (30)$$

Hierin $\varrho = 1/r$ eingeführt gibt:

$$\varphi = -A \int \frac{d\varrho}{\sqrt{B - A^2 \varrho^2 + a \cdot \ln \varrho}}. \quad (31)$$

Auch für dieses Integral gibt es keine Lösung in geschlossener Form. Mit der zuerst behandelten graphisch-numerischen Auswertung der Bahnkurven wird man wohl immer am schnellsten und genauesten zum Ziele kommen.

Bei allen Rechnungen ist angenommen, daß die aus der eigentlichen Drahtoberfläche austretenden Elektronen keine merkliche Geschwindigkeit gegenüber der durch die Feldbeschleunigung erteilten besitzen. Erst beim Passieren der oben gekennzeichneten substituierten Drahtoberfläche mit dem Radius r_i (Fig. 9) besitzt das Elektron die für die Formeln maßgebende

Anfangsgeschwindigkeit und Anfangsrichtung. Bei einem Draht von gegebener Form und bei gegebenem r_i und r_a sind demnach die Bahnkurven unabhängig vom (nicht zu niedrigen) Potential des Drahtes, wenn der Außenzylinder geerdet ist, wie in den Rechnungen durchgehend angenommen.

Apparatebeschreibung. Die zu den Messungen benutzte Apparatur (Fig. 11) ist in ihrem allgemeinen Aufbau bekannt¹⁾. Erwähnenswert ist noch, daß die vor etwa 20 Jahren²⁾ vom Verfasser begonnene Entwicklung der eigentlichen Entladungsröhre (linke horizontale Rohrhälfte) nebst Aufbaurohren auf der Pumpe und dem Vorvakuumkessel schon vor acht Jahren abgeschlossen werden konnte. Seit 1926 ist auch keine Dimensionsänderung mehr vorgenommen worden, so daß alle neu hinzukommenden Zusatzteile, wie die Elektronenbeugungs- und Brechungskamera der Fig. 11 (rechte Hälfte), Oszillographen, Lenard-Strahlfenster, Spektrographen, Strukturdiagrammkameras usw., auch an die acht Jahre älteren Exemplare unter Benutzung der gleichen Schrauben und Klemmvorrichtungen passen. Da die Metallteile der Röhren wegen ihrer Härte, Rost- und Säurebeständigkeit als praktisch unverwüstlich gelten können, so ist dieser Vorteil für die Institute, die die Röhre besitzen, wichtig. Auch kleine, in der Zwischenzeit erfolgte Dimensionsänderungen der Gaedeschen Stahl-Differentialpumpen störten die Normierung des Stahlverbindungsrohres zur Pumpe nicht. Dieser in Fig. 11 nur teilweise sichtbare Rohrwinkel enthält das Ausfriergefäß aus nichtrostendem Stahl, Glas oder Porzellan, das abnehmbare Regulierventil für Ionenbetrieb und das herausnehmbare große Vierwegeventil ohne Fett und Schliffdichtungen.

Selbst die vom Verfasser vor neun Jahren in die Instituts-Hochvakuumtechnik eingeführte Zinndichtung³⁾ sowie die kombinierte Gummi-Metalldichtung konnte bis heute nicht weiter verbessert werden. Gerade von solchen Einzelheiten hängt aber die Zuverlässigkeit und Einfachheit der Benutzung in erster Linie ab. So bedeutete z. B. auch die Einführung mehrerer kleiner Hakenklemmen an der Kathode statt einer großen Mutterschraube einen physikalisch und physiologisch nicht uninteressanten Vorteil, denn vier kleine Schrauben mit unpoliertem und ungefettetem Gewinde üben mehr als zehnmal so großen Druck aus als eine Schraube vom 20fachen Durchmesser bei gleicher Ganghöhe und gleicher Rauigkeit der Gewindegänge,

¹⁾ H. Seemann, Ergebnisse d. techn. Röntgenkde. **3**, 80–97, 1933. —

²⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 484, 1917. — ³⁾ Gegenüber den ohne Quellenangabe verfaßten Darstellungen des Herrn F. Durau (ZS. f. Phys. **89**, 148–151, 1934) wird Priorität in Anspruch genommen.

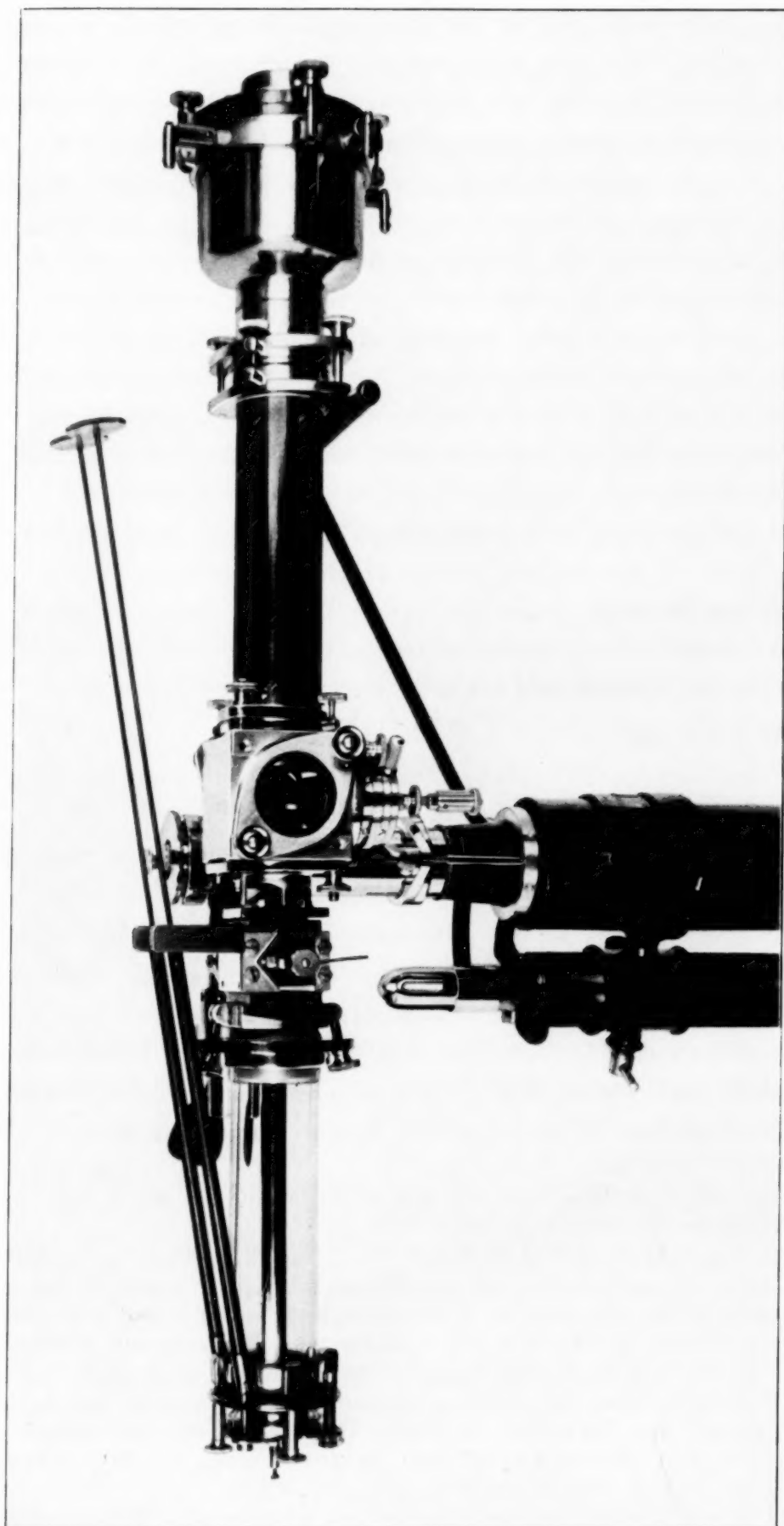


Fig. 11.

wenn die ersten nacheinander nur mit zwei Fingern und die letztere mit der ganzen Hand mit aller Kraft festgezogen werden¹⁾). Außerdem dienen die vier Schraubklammern bei Benutzung eines genügend dicken Gummidichtungsringes zur Neigungsverstellung der Kathode und Anode.

Um zum Zwecke der Zentrierung des Brennfleckes die Kathodenstrahlrichtung während des Stromdurchgangs allseitig neigen zu können, ist zwischen den Deckel der Kathode und das Glasrohr eine mittels zwei Stellschrauben zu betätigende Platte eingefügt, die eine flexible Dichtung besitzt. Früher (1917 l. c.) wurde hierfür eine Wellblechplatte benutzt, heute ist Gummi mit nichtgasenden Überzügen vorzuziehen²⁾). Die Stellschrauben werden mittels der langen isolierenden Handgriffe, die oben schräg auf dem Apparat liegen, gedreht, während man auf dem am linken Ende des Kamerarohres sitzenden Leuchtschirm beobachtet.

Die vier bis sechs photographischen Platten sitzen in dem erweiterten rechten Ende der Kamera und werden durch Umlegen eines kleinen Hebels vor den Leuchtschirm gebracht. Dieses Umlegen kann beliebig schnell erfolgen (keine Fett- und Schliffdichtung). Die Exposition von vier Platten hintereinander kann in fünf bis zehn Sekunden erledigt werden.

Die Diaphragmen sind unter Vakuum auswechselbar und in allen Richtungen feinverstellbar, ebenso die Objekte bei Benutzung des Apparates zu Elektronenbeugungsaufnahmen. Diese Vorrichtungen sind in dem würfelförmigen Mittelstück des horizontalen Gesamtrohres angebracht, das auf drei Seiten verschließbare und auswechselbare Glasfenster besitzt.

Durch die Benutzung des erwähnten Vierwegeventils wird eine sehr schnelle Auswechslung aller im Vakuum befindlichen Teile, insbesondere der photographischen Platten, ermöglicht. Man bringt es leicht auf drei Minuten bis zur Wiederherstellung des Hochvakuums. In achtstündiger Tagesarbeit sind schon über 100 Expositionen von Elektronenbeugungsaufnahmen an über 25 verschiedenen Stoffen ausgeführt worden.

¹⁾ Herr Siegbahn schreibt diese seit kurzem auch in den Arbeiten seiner Schule erscheinende Verschraubung Herrn Bouwers zu. Wie aus der Dissertation Bouwers 1924 (Koonings Eindhoven), Fig. 23, ersichtlich, besitzt diese Röhre keine Einzelklemmschrauben (Schraubzwingen), sondern eine große Überwurfmutter an jedem Ende. Die im Siegbahnschen Buche S. 84, Abb. 70, abgebildete Röhre ist vielmehr ein späteres vom Verfasser mit konstruiertes Modell. Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß außer dieser offenbar versehentlich hineingeratenen Vorrichtung keine der Apparatekonstruktionen des Verfassers in dieses Buch aufgenommen wurden (vgl. das Referat von Grotrian in den Naturwissensch. **17**, 299, 1932). —

²⁾ J. Obrist, ZS. f. techn. Phys. **15**, 236–238, 1934.

Die Benutzung der Apparatur für die Wierlsche¹⁾ Elektroneninterferenzmethode an Dämpfen ist durch einfaches Aufsetzen eines zweiten Ausfriergefäßes mit flüssiger Luft und Einsetzen einer Dampfdüse möglich. Auch dieser Wechsel erfordert wenige Minuten, während die Hg-Differentialpumpe in Betrieb bleibt. Öl-Differentialpumpen dürften hierfür nicht in Frage kommen.

Zur Erzeugung von Elektronendiagrammen von nicht kondensierbaren Gasen wurde vom Verfasser eine weitere Zusatzvorrichtung ausgearbeitet, die an anderer Stelle beschrieben werden soll.

Die wichtigste Änderung der Anwendung gegenüber der Wierlschen Apparatur ist die Benutzung nur einer Pumpe und von Glühkathode statt Ionenkathode. Gerade zur Klärung der hierfür ausschlaggebenden Emissionsbedingungen wurden die obigen Untersuchungen unternommen, wobei allerdings auch noch magnetische Einflüsse mit berücksichtigt werden mußten.

Die Ionenkathoden haben für die Herstellung eines durch zwei feste Diaphragmen treffenden Bündels den Nachteil, daß das Bündel sich um den Drehpunkt der Kathode dreht, also bei festsitzenden Diaphragmen im allgemeinen nicht durch beide hindurchtreffen kann. Es muß noch eine zweite Verstellbarkeit eines Diaphragmas oder eine Parallelverschiebbarkeit der Kathode hinzugenommen werden, falls nicht mit einer (grundsätzlich bedenklichen) magnetischen Beeinflussung Bahnkrümmungen hervorgerufen werden sollen.

Die wegen Mangel an Mitarbeitern in längeren Unterbrechungen ausgeführte Arbeit verdankt ihre Fertigstellung der tatkräftigen Unterstützung von Herrn Präsidenten J. Stark, Prof. v. Laue und Geheimrat Aschoff (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften und Freiburger Wissenschaftliche Gesellschaft), denen ich meinen herzlichen Dank ausspreche.

¹⁾ Herr Wierl, der an den Folgen von Überarbeitung mit diesen Problemen im Alter von 29 Jahren gestorben ist, hatte ein Jahr vor seinem Tode dem Verfasser die Weiterentwicklung der Erfindung anvertraut.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse.

Von E. Hess in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Der Strahlengang durch eine Immersionslinse (Linse eingebettet zwischen Gebiete mit verschiedenem Brechungsindex) wird diskutiert. Eine aus zwei Lochblenden gebildete elektrische Immersionslinse wird auf die Lage von Haupt- und Brennpunkten untersucht. Die Hauptebenen liegen in Übereinstimmung mit den allgemeinen Überlegungen nach der Seite mit kleinem Brechungsindex (Potentials) verschoben.

Unter elektrischer „Immersionslinse“ verstehen wir im Gegensatz zu der der Glaslinse entsprechenden „Einzellinse“ eine Elektronenlinse, die den Übergang zweier aneinander grenzender Gebiete bildet, in denen der elektronenoptische Brechungsindex konstante, aber verschiedene Werte besitzt¹⁾ (Fig. 1). Je nachdem, ob das Potential der Bild- oder der Gegenstandseite höher oder niedriger ist, unterscheiden wir eine Beschleunigungslinse (Fig. 2a) oder eine Verzögerungslinse (Fig. 2b). Die erstere hat zunächst eine sammelnde, anschließend eine zerstreue Wirkung, die letztere verhält sich umgekehrt. Da jede Beschleunigung oder Verzögerung der Elektronen eine Änderung des elektronenoptischen Brechungsindex bedeutet, treten Immersionslinsen in fast jedem elektronenoptischen Strahlengang auf, während sie in der Lichtoptik wenig gebräuchlich sind.

Die Immersionslinsen haben gegenüber den Einzellinsen eine Eigenart, die sie für manche elektronenoptische Anwendungen (z. B. Braunsche Röhre) besonders wichtig erscheinen läßt. Während nämlich bei Einzellinsen mit zwei symmetrisch zur Mittelelektrode gelegenen Elektroden die Hauptebenen symmetrisch zur Mittelelektrode liegen, sind bei Immersionslinsen, auch wenn sie aus zwei gleichen Elektroden bestehen, die Hauptebenen nach der Seite des kleineren Brechungsindex (Potentials) verschoben, wie wir es später noch genauer sehen werden. Der experimentellen Feststellung dieser bisher ohne direkten Beweis aus der lichtoptischen Analogie abgeleiteten Eigenart der Elektronen-Immersionslinse ist vorliegende Arbeit gewidmet.

¹⁾ Über die Definitionen vgl. Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, Kap. [II, 9]. Berlin 1934.

1. *Allgemeines über Immersionslinsen.* Aus der Optik wissen wir, daß sich jedes Abbildungssystem — sei es eine Einzel- oder Immersionslinse — im Rahmen der Gaußschen Dioptrik durch die beiden Hauptebenen und Brennebenen darstellen läßt [„Äquivalentlinse“ (Fig. 3a)]. Diese Darstellung läßt sich ohne weiteres auf die Elektronenoptik übertragen.

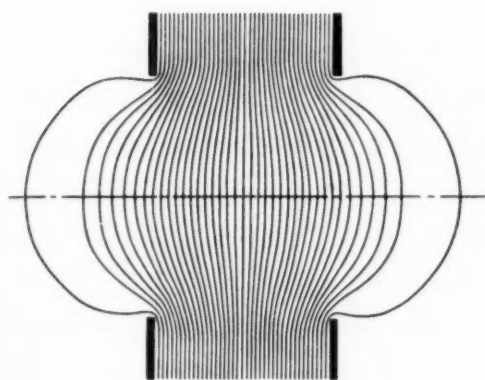


Fig. 1. Immersionslinse.

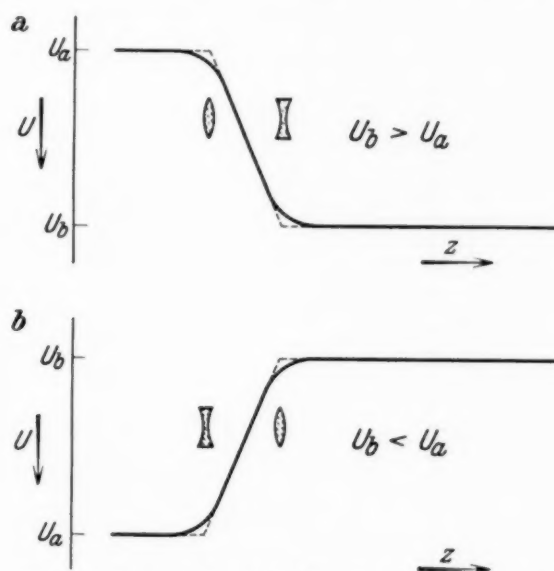


Fig. 2. Potentialverlauf längs der Achse einer elektronenoptischen Immersionslinse (Sammel-linse).

a) Beschleunigungslinse.
b) Verzögerungslinse.

Der *experimentellen* Bestimmung der Hauptebenen stehen jedoch im allgemeinen Schwierigkeiten gegenüber, so daß man in der Elektronenoptik versucht hat, mit einfacheren Ersatzschemen auszukommen.

Am einfachsten läßt sich eine elektronenoptische Linse durch die bereits von Johannson¹⁾ bei dem Immersionsobjektiv benutzte „Ersatzlinse“ darstellen. Zur Festlegung dieser Ersatzlinse geht man so vor, daß man entsprechende außerhalb der Achse liegende Gegenstands- und Bildpunkte miteinander durch Gerade verbindet und durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der optischen Achse den Ort der Ersatzlinse definiert (Fig. 3b). Man denkt sich also das gesamte Brechungsfeld bei der Einzel-, aber auch bei der Immersionslinse durch eine dünne Einzellinse ersetzt, zu deren beiden Seiten ein konstanter Brechungsindex herrscht.

Bei der *Einzellinse* liegt die so definierte Ersatzlinse stets zwischen den Hauptebenen und wandert, wenn der Gegenstand vom Brennpunkt

¹⁾ H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933.

ins Unendliche rückt, von der gegenstandseitigen zur bildseitigen Hauptebene. Die Angularvergrößerung wird durch Benutzung der Ersatzlinse richtig erhalten. Der Unterschied zwischen Ersatzlinse und Äquivalentlinse stellt sich in diesem einfachen Fall folgendermaßen dar: Die „Äquivalentlinse“ wird durch zwei feststehende Ebenen (Hauptebenen) gegeben.

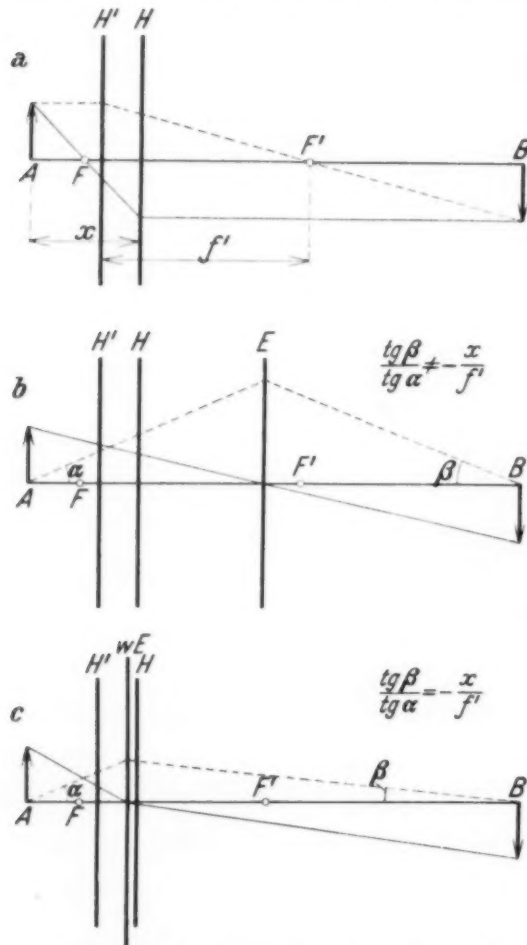


Fig. 3. Lage der Hauptebenen (a), der Ersatzlinse (b), der wahren Ersatzlinse (c).

Die Ersatzlinse wird durch eine dünne Linse gegeben, die (*variabel*) zwischen den beiden Hauptebenen liegt.

Bei der Immersionslinse liegt die Ersatzlinse im allgemeinen außerhalb der beiden Hauptebenen. Die Angularvergrößerung wird nicht richtig wiedergegeben (Fig. 3b). Beides hat seinen Grund darin, daß bei der Definition der Ersatzlinse die durch die verschiedenen Brechungsindizes verursachte Knickung des Mittelstrahles nicht berücksichtigt wurde. Berücksichtigen wir durch eine abweichende Definition die Verschiedenheit der Brechungsindizes (Knickung des Mittelstrahles), so erhalten wir eine wesentlich bessere Darstellung (Fig. 3c). Die neue Ersatzlinse, die wir zum Unterschied von der früheren als „wahre Ersatzlinse“ (*wE*), als

„Immersions-Ersatzlinse“ oder „Schwerpunktlinse“ bezeichnen könnten, liegt nun auch *zwischen* den beiden Hauptebenen und gibt die richtige Angularvergrößerung. Unsere neue Definition der Ersatzlinse stellt also die sinngemäße Erweiterung der früheren Ersatzlinsendefinition für das Gebiet der Immersionslinse dar. Für die „wahre Ersatzlinse“ gelten nunmehr die gleichen Unterschiede zur Äquivalentlinse, wie sie oben bei der Einzellinse formuliert wurden.

Wir wollen uns die Verhältnisse bei der Immersionslinse durch Untersuchung eines konkreten optischen Falles noch deutlicher zu machen suchen. Dazu betrachten wir eine dicke Bikonvexlinse mit den Krümmungsradien $r_1 = 10$ mm, $r_2 = -15$ mm und dem Scheitelabstand $d = 10$ mm (Fig. 4)

aus einem Material mit dem Brechungsindex n_2 , die sich zwischen Medien mit dem Brechungsindex n_1 und dem Brechungsindex n_3 befindet. Wir konstruieren nun nach den bekannten optischen Regeln¹⁾ die Hauptebenen HH' des Systems, nachdem wir das Verhältnis der Brechungsindizes als $n_1:n_2:n_3 = 1:2:3$ festgelegt haben. Die Lage der „wahren Ersatzlinse“ erhalten wir nach den Regeln über die Konstruktion mit Hauptebenen, indem wir irgendeinen Strahl von dem Gegenstandspunkt A auf der Achse zeichnen, von dem Schnittpunkt S mit der gegenstandseitigen

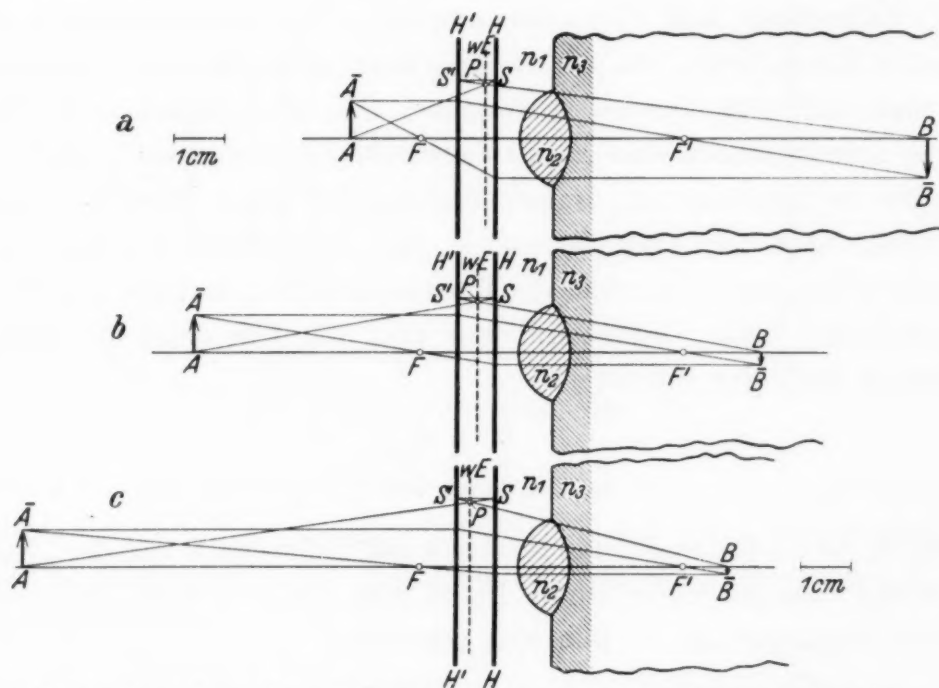


Fig. 4. Lage der wahren Ersatzlinse bei verschiedenen Gegenstandsweiten.
 $n_1:n_2:n_3 = 1:2:3$, $r_1 = 10$ mm, $r_2 = -15$ mm, $d = 10$ mm.

Hauptebene H horizontal zur bildseitigen Hauptebene H' nach S' und von S' zum entsprechenden Gegenstandspunkt B weitergehen. Der Schnittpunkt P der Strahlen AS und BS' gibt die Lage der „wahren Ersatzlinse“ wE . Unsere drei Teilbilder der Fig. 4 zeigen uns nochmals das bereits früher Ausgeführte:

1. Die Hauptebenen liegen unsymmetrisch zur Linsenmitte, und zwar sind sie zum Gebiet des kleineren Brechungsindex verschoben.
2. Die Ersatzlinse liegt zwischen den Hauptebenen, und zwar wandert sie, wenn sich der Gegenstand vom Brennpunkt F ins Unendliche verschiebt, von der gegenstandseitigen Hauptebene H nach der bildseitigen Hauptebene H' .

¹⁾ Vgl. M. Born, Optik, § 24. Berlin 1933.

Wir haben bisher den Gegenstand im Gebiet des kleineren Brechungsindex (links in Fig. 4) angenommen. Liegt er im Gebiet des größeren Brechungsindex (rechts in Fig. 4), so gelten offensichtlich dieselben Zeichnungen, nur daß wir jetzt B als Gegenstand und A als Bild aufzufassen haben. Auch jetzt liegen also die Hauptebenen im Gebiet des kleineren Brechungsindex. Vom Gegenstand aus betrachtet bedeutet das aber, daß im ersten Fall die Hauptebenen mit der Ersatzlinse diesseits der Linse, im zweiten Fall jenseits der Linse liegen.

2. *Meßmethode und Versuchsanordnung.* Zur experimentellen Festlegung der Hauptebenen bzw. der „wahren Ersatzlinse“ bei einer Immersionslinse wird man folgendermaßen vorgehen: Ein Gegenstand (z. B. Netz), der mit monochromatischer Elektronenstrahlung durchstrahlt wird, wird durch die zu untersuchende Immersionslinse auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Aus der Vergrößerung V , den Potentialen U_a und U_b vor bzw. hinter der Linse (Potentiale der Linsenelektroden) und den Abständen a und b zwischen Linse, Gegenstand und Bild läßt sich dann die Lage der Ersatzlinse nach der Formel¹⁾

$$V = \frac{b}{a} \cdot \sqrt{\frac{U_a}{U_b}} \quad (1)$$

berechnen, wobei die Gegenstandsweite b und Bildweite a von der „wahren Ersatzlinse“ aus gerechnet sind. Führt man $l = a + b$ als Gesamtlänge des Strahlenganges ein, so läßt sich schreiben:

$$\frac{l}{a} = 1 + V \sqrt{\frac{U_b}{U_a}} \quad (2)$$

Über die zu dieser Bestimmung benutzte Apparatur gilt folgendes (Fig. 5): Das abzubildende Netz N aus Nickeldraht von 0,13 mm Stärke hatte eine mittlere lichte Maschenweite von $0,28 \times 0,28 \text{ mm}^2$. In rund 20 mm Abstand von diesem Netz befand sich ein Elektronenstrahler. Er bestand aus einer planen Oxydkathode K und einem als Kondensor wirkenden Immersionsobjektiv L_1 . Auf der anderen Seite des Netzes war in 13 mm Entfernung die zu untersuchende Immersionslinse L_2 aufgestellt. Sie bestand aus zwei parallel ausgerichteten coaxialen Messingscheiben von 1 mm Dicke bei 6 mm lichtem Abstand. Ihre Bohrung betrug 2 mm. Das Bild des Netzes wurde auf einen Fluoreszenzschirm entworfen, der sich in einer Entfernung von 377 mm von dem Netz befand. Alle Elemente

¹⁾ E. Brüche u. O. Scherzer, a. a. O., S. 173.

des Strahlenganges waren zur einwandfreien Justierung auf einer gläsernen optischen Bank aufgestellt. Das mit flüssiger Luft gekühlte Versuchsgefäß wurde auf Klebevakuum gehalten.

Zum Versuch wurde an die netzseitige Blende des Immersionsobjektivs, an das Netz selbst und an die netzseitige Blende der Immersionslinse das gleiche Potential U_a gelegt. Durch die geometrische Anordnung war dabei sichergestellt, daß an dem Netz selbst keine Linsenwirkungen auftraten. Die schirmseitige Blende und die Schirmumgebung hatten dasselbe

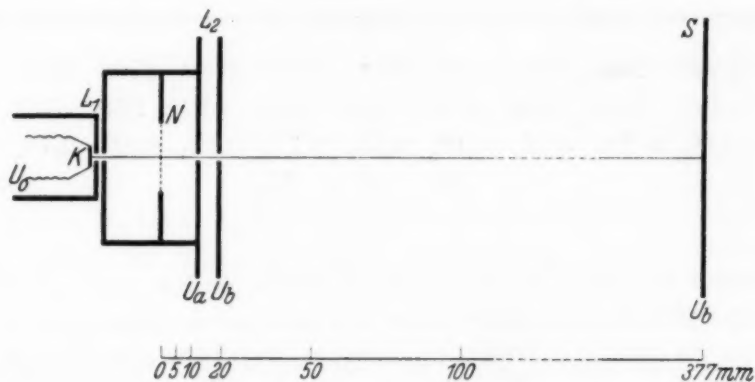


Fig. 5. Versuchsanordnung.

Potential U_b , das entweder größer oder kleiner als U_a war. Es bildet sich dann das bereits in Fig. 1 gezeigte Potentialfeld aus. Die Leuchtschirmbilder wurden in natürlicher Größe photographiert und zur Vergrößerungsbestimmung ausgemessen.

3. Versuchsergebnisse. Die Diskussion der Ergebnisse läßt sich vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß die Strahlengänge umkehrbar sind. Da nun unsere Beschleunigungs- und Verzögerungslinse durch Spiegelung auseinander hervorgehen (Fig. 2), kann man von einer zur anderen übergehen, indem man Gegenstand und Bild vertauscht. Bestimmt man z. B. die gegenstandseitige Hauptebene der Verzögerungslinse, so hat man damit gleichzeitig die bildseitige Hauptebene der Beschleunigungslinse, und umgekehrt. Da dem Übergang von der Verzögerungslinse zur Beschleunigungslinse eine Spiegelung aller vorkommenden Punkte entspricht, sieht man, daß die Hauptebenen bei einer der beiden Linsen auf der Seite des kleineren Brechungsindex liegen, wenn dies bei der anderen Linse der Fall ist.

Zur Festlegung der Daten der Beschleunigungslinse wurde U_b von 1400 bis 3000 Volt stufenweise geändert. Die zur Erzeugung des schärfsten Bildes notwendigen Potentiale U_a stiegen dabei von 255 bis 540 Volt.

Wie es die Tabelle zeigt, schwankt der Wert für das allein maßgebliche Potentialverhältnis zwischen $0,17_8$ und $0,19_8$ mit einem mittleren Wert von $0,18_5$. Das entstehende Bild wurde nur im mittleren Bereich der Meßspannungen photographiert, da bei kleinen Spannungen das Bild sehr lichtschwach war, bei großen Spannungen andere Störungen auftraten. Die ermittelten Vergrößerungen schwanken zwischen 19- und 21fach, wie es ebenfalls die Tabelle zeigt.

Tabelle 1. $l = a + b = 377 \text{ mm.}$

U_b Volt . .	1400	1500	1600	1800	2200	2450	2600	2700	2800	2900	3000
U_a Volt . .	255	280	316	345	410	430	470	500	515	530	540
$U_a : U_b$. .	$0,18_2$	$0,18_7$	$0,19_8$	$0,19_2$	$0,18_6$	$0,17_8$	$0,18_1$	$0,18_5$	$0,18_4$	$0,18_5$	$0,18_0$
V			21	19	21	21					

Geht man nun mit den mittleren Werten $U_a/U_b = 0,18_5$ und $V = 20$ in Gleichung (2) ein, so folgt $a = 7,6 \text{ mm}$ und daraus $b = 377 - 7,6 = 369,4 \text{ mm}$. Es ist also $b \gg a$, so daß wir a [bis aufs Vorzeichen¹⁾] als die gegenstandseitige Brennweite f ansehen können. Wir erhalten also $f = -7,6 \text{ mm}$.

Bei der *Verzögerungslinse* wurde entsprechend vorgegangen. U_a wurde von 1400 bis 3000 Volt geändert, wobei U_b von 255 auf 540 Volt stieg. Mit einem mittleren Wert von $U_a/U_b = 5,4_2$ und $V = 29,8$ ergibt sich $a = 27 \text{ mm}$ und somit $b = 350 \text{ mm}$. Wenn auch in diesem Fall b nicht mehr so groß gegen a ist wie bei der Beschleunigungslinse, so kann man trotzdem a noch mit guter Annäherung der gegenstandseitigen Brennweite gleichsetzen. Diese ist aber mit der bildseitigen Brennweite f' der Beschleunigungslinse identisch, so daß die zweite Brennweite $f' = 27 \text{ mm}$ wird.

Die Größe a gibt nach den Ausführungen des Abschnitts 1 die Entfernung der wahren Ersatzlinse vom Gegenstand an. Da diese Ersatzlinse im Falle, daß $b \gg a$ ist, mit der gegenstandseitigen Hauptebene zusammenfällt, so können wir die Lage der Hauptebenen sofort angeben. Im Falle der Beschleunigungslinse ist der Gegenstand 17 mm von der Linsenmitte entfernt, die gegenstandseitige Brennweite ist 7,6 mm; die gegenstandseitige Hauptebene H liegt also im Gebiet des kleineren Brechungsindex um

¹⁾ $f =$ gegenstandseitige, $f' =$ bildseitige Brennweite. Nach üblichem Gebrauch bezeichnen wir die Brennweiten als positiv, wenn der Brennpunkt in der Richtung der einfallenden Strahlung vom zugehörigen Hauptpunkt entfernt liegt.

17 — 7,6 = 9,4 mm von der Linsenmitte entfernt. Bei der Verzögerungslinse liegt der Gegenstand in den gleichen Entfernungen von der Linsenmitte; ihre gegenstandseitige Hauptebene, d. h. die bildseitige Hauptebene H' der Beschleunigungslinse, liegt um 27 — 17 = 10 mm von der Linsenmitte, und zwar wieder im Gebiet des kleineren Brechungsindex.

Theoretisch sind die Brennweiten einer Immersionslinse für kurze Linsen gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f'} &= \frac{3}{16 \sqrt{U_b}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U'^2}{\sqrt{U^3}} dz; \\ f &= -\sqrt{\frac{U_a}{U_b}} f'. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Dabei bedeuten U_a und U_b die Potentiale vor und hinter der Linse, $U' = dU/dz$; die z -Achse fällt mit der Linsenachse zusammen. Die erste Beziehung wurde von Scherzer¹⁾ abgeleitet; die zweite läßt sich aus der ersten durch Vertauschung von a und b gewinnen und besagt nichts anderes als die bekannte optische Formel, daß Brechungsindex n und Brennweite f bei einem Linsensystem einander proportional sind: $f : n = -f' : n'$.

Das Integral in (3) läßt sich graphisch auswerten²⁾ und ergibt

$$f'_{th} = 21 \text{ mm}, \quad f_{th} = -9 \text{ mm},$$

gegenüber den experimentellen Werten

$$f' = 27 \text{ mm}, \quad f = -7,6 \text{ mm}.$$

Wenn man berücksichtigt, daß die Voraussetzung einer kurzen Linse hier nicht mehr erfüllt ist, so daß also die theoretischen Werte nur als Näherungswerte zu betrachten sind, wird man eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gar nicht erwarten können.

Wir sehen also, daß unsere eingangs aus optischen Betrachtungen hervorgegangene Aussage, daß die Hauptebenen nach der Seite des kleineren Brechungsindex verschoben sind, auch für die elektronenoptische Immersionslinse richtig ist³⁾. Aus den angegebenen Zahlenwerten sieht man ferner, daß bei der Immersionslinse bildseitige und gegenstandseitige Hauptebene

¹⁾ O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 193, 1933; vgl. auch E. Brüche u. O. Scherzer, a. a. O., Kap. [III, 7]. — ²⁾ Für die Berechnung der Brennweiten nach (3) bin ich Frl. Dipl.-Ing. L. Odrich zu Dank verpflichtet. — ³⁾ Auf den Vergleich der experimentell ermittelten Hauptebenenlage mit der Theorie wollen wir hier nicht eingehen. Da die Zahlenwerte gegenüber einer einfachen Behandlung, wie wir sie oben bei der Brennweite durchführten, wesentlich empfindlicher sind, wäre ein größerer mathematischer Aufwand notwendig, der hier nicht gerechtfertigt erscheint.

vertauscht liegen, wie man es auch nach der Lage dieser Ebenen im entsprechenden optischen Fall erwarten sollte (vgl. Fig. 4). Es mag jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser Übereinstimmung von experimentellem Befund und theoretischen Überlegungen keine zu große Bedeutung beigemessen werden darf.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungs-Instituts im Sommer 1934 als Fortbildungsarbeit durchgeführt.

Berichtigung

zu der Arbeit von **G. Zimmermann**,

Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion¹⁾.

S. 769, drittletzte Textzeile lies: $5,78 \cdot 10^{10}$ statt 19,2.

¹⁾ ZS. f. Phys. **91**, 767, 1934.